I. A. SCHNEIDER

CINETICĂ CHIMICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ BUCUREȘTI – 1974

I. A. SCHNEIDER

BIBLIOTECA PERSONALĂ
DIN MATACHI

CINETICĂ CHIMICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI — 1974

Scanned with OKEN Scanner

Redactor : conf. dr. CRISTINA MANDRAVEL
Tehnoredactor : T. BĂLĂIȚĂ
Coperta : N. SÎRBU

Tiraj : 2 200+S.P. 80 expl. legate; Coli de tipar : 20,75; Hîrtia : Tip A; Format : 70×100—44,01; Bun de tipar : 24.11.1974. Nr. plan 5287; Ediția 1974.

Intreprinderea Poligrafică „Banat" Timișoara Calea Aradului, nr. 1, Republica Socialistă România.

Comanda nr. 169.

Scanned with OKEN Scanner

SUMAR

0. INTRODUCERE 7

I. CINETICA FORMALĂ A REACȚIILOR UNILATERALE 11

I.1. Generalități 11
I.2. Influența concentrației reactanților 13
I.2.a. Reacții de ordin zero 13
I.2.b. Reacții de ordin I 15
I.2.c. Reacții de ordin II 18
I.2.d. Reacții de ordin III 21
I.2.e. Reacții de ordin superior și fracționar 24
I.3. Metode de determinare a ordinului de reacție 27
I.3.a. Metode integrale de evaluare a ordinului de reacție 27
I.3.b. Metode diferențiale de evaluare a ordinului de reacție 27
I.3.c. Metoda timpului de înjumătățire 29
I.3.d. Metoda mărimilor adimensionale 30
I.4. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție 32

Bibliografie 36

II. METODE EXPERIMENTALE PENTRU STUDIUL REACȚIILOR CHIMICE .. 37

II.1. Generalități 37
II.2. Metode utilizate pentru studiul reacțiilor chimice în condiții statice 40
II.2.a. Aparatura utilizată pentru studiul reacțiilor chimice în faza gazoasă în condiții statice 40
II.2.b. Aparatura utilizată pentru studiul reacțiilor chimice în faza lichidă 42
II.3. Metode dinamice utilizate pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice 44
II.3.1. Discuție comparativă a metodelor statice și dinamice de studiu a reacțiilor chimice 46
II.4. Metode de analiză a amestecului de reacție 47
II.4.a. Cromatografia de gaze 47
II.4.b. Metoda RES 48
II.5. Metode folosite în studiul reacțiilor solid-gaz 49
II.5.a. Metode gravimetrice de studiu ale reacțiilor solid-gaz 50
II.5.b. Metode bazate pe variația presiunii 52
II.5.c. Metoda ATD 53
II.6. Metode experimentale pentru studiul reacțiilor rapide 54
II.6.a. Fotoliza cu fulger și radioliza prin impuls 55
II.6.b. Metoda undelor de șoc 55
II.6.c. Metode de relaxare 56
II.6.b. Metode de curgere 58

Bibliografie 59

III. TEORIILE ACTIVĂRII ÎN CINETICA CHIMICĂ 60
III.1. Teoria activării prin ciocnire 61
III.1..1. Relații empirice pentru evaluarea energiei de activare..... 68
III.2. Teoria stării de tranziție 70
III.2.a. Suprafața de energie potențială 71
III.2.b. Viteza absolută a reacțiilor chimice 75
III.2.c. Coeficientul de transmisie 80
III.3. Reacții chimice bimoleculare 81
III.4 Formulări pseudo-termodinamice ale ecuației de viteză a stării de tranziție 86
III.5. Reacții trimoleculare 90
III.5.a. Extinderea teoriei activării prin ciocnire 92
III.5.b. Extinderea teoriei complexului activat 95
III.6. Reacții monomoleculare 96
III.6.a. Extinderea teoriei activării prin ciocnire 98
III.6.b. Aplicarea teoriei stării de tranziție 106
III.7. Teoria secțiunilor de ciocnire 109
Bibliografie 111

IV. CARACTERIZAREA CINETICĂ A REACȚIILOR CHIMICE COMPLICATE 113
IV.1. Reacții de echilibru sau reacții opuse 113
IV.2. Reacții paralele sau simultane 117
IV.2.!. Substituție nucleofilă 119
IV.2.1.a. Caracteristicile mecanismului SN_2 122
IV.2.1.b. Mecanismul SN_1 123
IV.2.1.c. Studii noi despre substituția nucleofilă 125
IV.3. Reacții succesive sau consecutive 130
IV.3.a. Reacții succesive simple 130
IV.3.1. Dezintegrarea radioactivă 136
IV.3.2. Cinetica reacțiilor de policondensare 140
Bibliografie 146

V. REACȚII ÎN LANȚ 147
V.1. Istoric 147
V.2. Reacții în lanț simplu 153
V.3. Etape ale reacțiilor în lanț 164
V.3.a. Reacții de inițiere 164
V.3.1.a. Procese de inițiere omogenă 164
V.3.a.2. Reacții de inițiere eterogenă 166
V.3.b. Reacții de propagare simplă 167
V.3.b.1. Reacții de propagare prin substituție sau transfer 167
V.3.b.2. Reacții de propagare prin adiție 168
V.3.b.3. Reacții de propagare prin expulzare 168
V.3.b.4. Reacții de propagare prin izomerizare 168
V.3.c. Reacții de propagare ramificată 168
V.3.c.1. Reacții de ramificare energetică 168
V.3.c.2. Reacții de ramificare chimică 169
V.3.d. Reacții de întrerupere a lanțului 171
V.3.d.1. Reacții de întrerupere omogenă 171
V.3.d.2. Reacții de întrerupere la perete 173
Bibliografie 176

VI. REACȚII ÎN LANȚ RAMIFICAT 167
VI.1. Reacții în lanț ramificat direct 178
VI.1.a. Influența temperaturii asupra reacțiilor în lanț ramificat direct .. 189

Scanned with OKEN Scanner

VI.2. Reacţii în lanţ ramificat indirect. Arderea hidrocarburilor 190
VI.2.a. Cinetica reacţiilor în lanţ cu ramificare indirectă 197
VI.3. Teoria arderii 208
Bibliografie — 217

VII. CINETICA REACŢIILOR DE POLIMERIZARE ŞI DEPOLIMERIZARE 219
VII.1. Reacţia de polimerizare 219
VII.1.a. Gradul mediu de polimerizare 228
VII.1.b. Polidispersia 232
VII.2. Procesele de copolimerizare 234
VII.2.a. Copolimerizarea ideală 237
VII.2.b. Copolimerizarea reală 238
VII.3. Procesele de degradare termică a polimerilor 241
Bibliografie 252

VIII. CINETICA REACŢIILOR ÎN FAZĂ SOLIDĂ (Descompunerea substanţelor solide) 255
VIII.1. Metoda termogravimetrică pentru studiul proceselor în fază solidă 258
Bibliografie 274

IX. REACŢII CHIMICE ÎN SOLUŢIE 276
IX.1. Generalităţi 276
IX.2. Reacţii în soluţie dintre moleculele neutre 278
IX.3. Reacţii ale ionilor şi dipolilor 285
IX.3.a. Reacţii ionice în soluţie 286
IX.3.a.1. Contribuţia interacţiunii electrostatice 287
IX.3.a.2. Contribuţia atmosferei ionice 288
IX.3.b. Reacţii ion-dipol şi dipol-dipol 201
IX.4. Reacţii de transfer electronic şi protonic în soluţie 293
IX.4.a. Reacţii de transfer electronic 293
IX.4.b. Reacţii de transfer protonic 294
IX.4.b.1. Cataliza acidă şi bazică 296
IX.5. Relaţii lineare ale energiei Gibbs 297
Bibliografie 298

X. CATALIZA ŞI FOTOCHIMIA 300
X.1. Procesele catalitice 300
X.1.a. Cataliza omogenă 303
X.1.b. Procese catalitice eterogene 302
X.2. Procese fotochimice 310
Bibliografie 312

ANEXE: ELEMENTE DE TEORIE CINETICĂ A STĂRII GAZOASE 313
A.1. Presiunea unui gaz ideal şi legea echipartiţiei energiei 313
A.2. Legea de distribuţie a vitezelor 318
A.3. Distribuţia energiei cinetice a moleculelor 321
A.4. Numărul de ciocniri şi drumul liber mijlociu 324
A.5. Legea statistică de distribuţie a energiei 328

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

0. INTRODUCERE

Luînd în discuţie un proces chimic oarecare, termodinamica ne învaţă prin intermediul principiului II, în ce măsură acest proces este sau nu posibil în anumite condiţii date de reacţie, respectiv cum trebuie modificate aceste condiţii, pentru ca procesul chimic să devină posibil şi să decurgă în direcţia dorită.

Totuşi, acest răspuns dat de termodinamică nu ne poate satisface, întrucît el nu precizează timpul necesar realizării procesului chimic, adică nu face nici o afirmaţie cu privire la viteza lui de desfăşurare. Ori nu ne poate fi deloc indiferent, mai ales din punct de vedere practic, timpul necesar desfăşurării unui proces chimic şi legat de acesta randamentul de transformare realizabil după o anumită durată de reacţie. Aceste două mărimi, timpul de reacţie şi randamentul de transformare, determină în primul rînd economicitatea unui proces chimic dat. Randamentul de transformare însă nu depinde numai de timpul de reacţie, ci şi de mecanismul de desfăşurare a procesului chimic, randamentul de transformare fiind cu atît mai mic, cu cît procesul chimic respectiv este mai complex, putîndu-se forma şi produşi secundari sau intermediari.

Astfel s-a ivit necesitatea studierii vitezei de desfăşurare a proceselor chimice, a mecanismului de reacţie, cît şi a factorilor care influenţează, pentru a putea dirija o reacţie în sensul dorit şi a obţine în timp util, randamente de transformare acceptabile.

Ştiinţa care se ocupă cu studiul vitezei de desfăşurare a proceselor chimice şi a mecanismului de reacţie constituie azi o ramură de sine stătătoare a chimiei fizice, cunoscută sub denumirea de „Cinetică chimică".

Pentru a demonstra importanţa studiului cinetic al proceselor chimice vom discuta pe scurt două exemple semnificative:

Considerînd procesul de formare a apei din elemente în condiţii standard (presiunea de 1 atm. şi 298° K)

$$H_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad (0-1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -56{,}690\ \text{Kcal/mol}$$

observăm că valoarea negativă a energiei Gibbs de formare a apei sugerează o mare probabilitate termodinamică de desfăşurare a procesului. Cu toate acestea un amestec gazos stoichiometric de hidrogen şi oxigen poate fi menţinut, cu o anumită precauţie, practic un timp foarte îndelungat fără ca să se observe

o transformare chimică. Abia în urma unei „declanșări" a reacției, prin intermediul unei scîntei sau prin aprindere, decurgerea ei explozivă confirmă prezicerea termodinamică a procesului.

Dar din punct de vedere practic nici una din cele două situații nu ne poate surîde. Astfel s-a impus necesitatea unui studiu amănunțit al procesului de formare a apei din elemente, pentru a putea cunoaște mecanismul intim de desfășurare a reacției în vederea realizării ei în condiții de viteză acceptabile, dar și neexplozive. Ori acest studiu, efectuat în primul rînd de școala laureatului premiului Nobel, N. N. Semenov în frunte cu A. B. Nalbandian și V. V. Voevodsky, a arătat că mecanismul de desfășurare a reacției de formare a apei este foarte complicat, decurgînd după un așa numit proces de reacție în lanț ramificat, incluzînd o serie de trepte intermediare, numite și procese elementare, dintre care reacția de inițiere a lanțului

$$0.\ H_2+O_2 \rightarrow 2\dot{O}H \qquad -18{\cdot}6\ \text{kcal/mol} \qquad (0-2)$$

este o reacție puternic endotermă, prin care se explică necesitatea „declanșării" procesului chimic.

Faptul că următoarele procese elementare ale reacției în lanț, cele de „propagare și ramificare a lanțului"

$$1.\ \dot{O}H+H_2 \rightarrow H_2O+H \qquad +14{\cdot}7\ \text{kcal/mol}$$

$$2.\ H+O_2 \rightarrow \dot{O}H+\dot{O} \qquad -16{\cdot}7\ \text{kcal/mol} \qquad (0-3)$$

$$3.\ \dot{O}+H_2 \rightarrow \dot{O}H+H \qquad -\ 1{\cdot}9\ \text{kcal/mol}$$

decurg cu regenerarea „particulelor active" (atomi sau radicali liberi — reacția elementară 1) respectiv cu „multiplicarea" lor (reacțiile 2+3) și practic global fără consum de energie, explică creșterea necontenită a vitezei de reacție pînă ce aceasta devine explozivă.

Vom vedea ulterior, că mecanismul reacției de formare a apei este cu mult mai complex, incluzînd și alte tipuri de reacții de propagare sau ramificare și o serie de procese de „întrerupere a lanțului".

În orice caz, acest exemplu demonstrează pe deplin insuficiența „criteriului termodinamic" privind desfășurarea proceselor chimice, dar și marea dificultate întîmpinată în caracterizarea cinetică a acestora care este legată în primul rînd de stabilirea exactă a mecanismului de reacție în cazul proceselor chimice complicate.

Cu ajutorul unui al doilea exemplu vom încerca să subliniem importanța cunoașterii mecanismului pentru realizarea unor randamente cît mai mari și obținerea unor produse în procese cît mai economice.

Amestecul $CO+H_2$, cunoscut sub denumirea de „gaz de sinteză", constituie punctul de plecare pentru sinteza celor mai diferite substanțe organice: hidrocarburi alifatice, saturate și nesaturate, aromatice, alcooli, aldehide și cetone, acizi organici, etc. Concentrațiile în care se formează acești produși de reacție depind de compoziția amestecului de sinteză, de condițiile de reacție și de mici adaosuri la amestecul de reacție care prin acțiunea lor catalitică favorizează una din direcțiile posibile ale reacției. Este clar că economicitatea unui proces

Scanned with OKEN Scanner

de sinteză oarecare impune în primul rînd obținerea produsului dorit în proporție cît mai mare (randamentul de transformare mare) pentru a avea un număr cît mai mic de produși secundari și deci o mică pierdere de materie primă și a putea utiliza simple procese de purificare. Acest lucru impune însă o cunoaștere exactă a proceselor și a factorilor care determină vitezele de transformare a amestecului de sinteză în diferiți produși posibili ai reacției, pentru a putea alege condițiile optime de reacție în vederea sintezei unui anumit produs dorit. O discuție termodinamică a sistemului este însă insuficientă, toate procesele fiind în anumite condiții probabile din punct de vedere termodinamic (dovadă că se formează produșii respectivi) și numai un studiu cinetic amănunțit privind mecanismele de reacție și viteza de desfășurare a diferitelor procese concurente ne ajută să stabilim condițiile optime pentru realizarea produsului chimic dorit.

Discutarea acestor două exemple a relevat și obiectivele principale ale unui studiu de cinetică chimică: viteza de reacție și mecanismul de desfășurare a procesului chimic. Se impune deci necesitatea de a defini mai exact aceste două noțiuni pentru a putea înțelege mai bine scopul urmărit de un studiu cinetic al proceselor chimice.

Considerînd procesul chimic general,

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots \rightarrow \nu_1' P_1 + \nu_2' P_2 + \ldots \qquad (0-4)$$

observăm că în timpul desfășurării lui se modifică concentrațiile participanților la reacție, atît a reactanților (R_i), a căror concentrație descrește, cît și a produșilor (P_i), a căror concentrație se mărește în decursul transformării chimice. Menționăm totodată că prin intermediul coeficienților stoichiometrici (ν_i respectiv ν_i') există o legătură bine definită între modificările de concentrație ale participanților la reacție.

Prin urmare dacă definim viteza de reacție ca „variația în timp a concentrației participanților la reacție" și alegem semnul plus pentru concentrația crescîndă a produșilor de reacție, putem stabili următoarele relații de legătură între diferitele posibilități de exprimare a variației în timp a concentrației participanților la reacție, utilizabile pentru caracterizarea vitezei de reacție, W,

$$W = -\frac{1}{\nu_1}\frac{dR_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2}\frac{dR_2}{dt} = \ldots = \frac{1}{\nu_1'}\frac{dP_1}{dt} = \frac{1}{\nu_2'}\frac{dP_2}{dt} = \ldots \qquad (0-5)$$

înțelegînd prin simbolurile chimice R_i respectiv P_i, totodată și concentrația la un moment al reacției a substanțelor respective. Această multiplă posibilitate de exprimare a vitezei de reacție are implicit și o latură practică foarte importantă. Ținîndu-se seama că într-un amestec chimic dozarea analitică prin metode chimice sau fizice nu este la fel de simplă și univocă pentru orice component al amestecului, putem alege pentru exprimarea vitezei de reacție, variația în timp a concentrației acelui component, a cărui dozare chimică sau fizică este cea mai simplă, precisă și sigură.

Faptul că ecuația chimică stoichiometrică în majoritatea cazurilor nu reflectă totodată și calea de desfășurare a procesului chimic, că în timpul acestuia se pot forma produși secundari sau intermediari, mai mult sau mai puțin stabili, a impus totodată și studiul mecanismului de desfășurare a procesului de transformare chimică. Trebuie arătat aici că dacă analiza produșilor intermediari

Scanned with OKEN Scanner

sau secundari moleculari (relativ stabili) a fost posibilă și cu ajutorul metodelor chimice obișnuite, analiza produșilor intermediari instabili (atomi sau radicali liberi) a impus elaborarea unor metode de analiză chimică speciale (metoda „oglinzilor", captori de radicali, etc.) destul de imprecise și abia dezvoltarea unor metode fizice moderne, spectroscopia de emisie, de absorbție și de masă și în special spectrometria R. E. S., a permis o detectare sigură a acestor particule intermediare și atacarea riguros științifică a problemei privind mecanismul de reacție.

Ținînd seama de mecanismul de desfășurare a proceselor chimice, putem clasifica reacțiile chimice în procese elementare, adică reacții chimice simple, în cazul cărora ecuația chimică corespunde totodată și mecanismului de reacție (cu alte cuvinte este vorba de reacțiile chimice în care nu apar produși intermediari sau secundari) și în reacții complexe, la care produșii de reacție se formează în diferite trepte elementare consecutive, (caracterizate prin produși intermediari) sau paralele (caracterizate prin produși de reacție secundari).

De asemenea trebuie reamintit că reacțiile chimice în principiu sînt reversibile și că noțiunile de reactant și produs de reacție sînt doar relative. Considerînd acest ultim aspect, adică reversibilitatea proceselor chimice, trebuie să subliniem că din punct de vedere termodinamic, orice transformare va conduce la o stare de echilibru, caracterizată de coexistența atît a reactanților, cît și a produșilor de reacție. În funcție de condițiile de reacție însă, practic putem considera că în unele cazuri echilibrul chimic este mult deplasat în favoarea produșilor de reacție, astfel că din punct de vedere cinetic putem vorbi de „reacții unilaterale", în timp ce în alte cazuri procesul atinge o stare de echilibru reală, în care într-adevăr coexistă reactanții și produșii de reacție, avînd deci de a face cu reacții bilaterale sau reversibile.

Observăm prin urmare că obiectul studiului de cinetică chimică este destul de complex, urmărind cunoașterea mecanismului de desfășurare a transformărilor chimice, a vitezei de transformare și a factorilor care influențează aceste mărimi.

Împreună cu termodinamica chimică, care ne indică probabilitatea desfășurării proceselor chimice, respectiv ne oferă posibilitatea să stabilim condițiile experimentale în care procesele chimice pot avea loc, cinetica chimică ne ajută să cunoaștem transformările chimice și să le dirijăm astfel, încît să obținem în condiții de reacții optime, produșii doriți în timp util și cu randamente maxime de formare.

Scanned with OKEN Scanner

I. CINETICA FORMALĂ A REACŢIILOR UNILATERALE

I.1. GENERALITĂŢI

În baza rezultatelor experimentale obţinute la studiul desfăşurării reacţiilor chimice, s-a stabilit că există o serie de factori care determină mărimea vitezei de reacţie. În afară de concentraţia participanţilor la reacţie şi de temperatură, viteza de reacţie mai poate depinde de concentraţia catalizatorilor adăugaţi (înţelegînd prin catalizator orice substanţă din amestecul de reacţie care nu apare în ecuaţia stoichiometrică, dar care influenţează viteza de reacţie) de natura solventului, de prezenţa gazelor inerte (exprimată prin dependenţa vitezei de reacţie de presiunea totală a sistemului), de proprietăţile dielectrice şi de tăria ionică a sistemului reactant, de natura şi intensitatea radiaţiilor absorbite etc. *Ţinînd însă seama de faptul că influenţa concentraţiilor participanţilor la reacţie şi a temperaturii se manifestă în orice reacţie chimică, în timp ce ceilalţi factori se întîlnesc doar la anumite tipuri speciale de reacţie (reacţii catalitice, în soluţie, electrochimice, fotochimice, etc.) vom limita pentru început discuţia noastră doar asupra dependenţei vitezei de reacţie de concentraţia participanţilor şi de temperatură, presupunînd că în prealabil a fost adusă dovada experimentală că ceilalţi factori nu exercită nici o influenţă.* Rolul acestora va fi discutat în capitole aparte cu ocazia studiului reacţiilor speciale amintite.

De asemenea trebuie subliniat aici că viteza de reacţie mai poate fi influenţată şi de o serie de factori fizici, caracteristici fenomenelor de transport (viscozitatea sistemului de reacţie, difuzia, conductibilitatea termică, etc.) care se manifestă mai ales în cazul reacţiilor chimice ce au loc în sisteme eterogene.

Din toate cele arătate rezultă că în cazul proceselor chimice omogene în fază gazoasă, viteza de reacţie depinde numai de concentraţia participanţilor la reacţie şi de temperatură, astfel că putem formula o ecuaţie de viteză de tipul :

$$W = f(c, T) \qquad (I-1)$$

Ţinîndu-se seama de acest lucru, un prim obiectiv al oricărui studiu experimental va fi stabilirea formei exacte a acestei funcţii cinetice, $f(c, T)$.

Datorită naturii complexe a proceselor chimice, înaintea studiului privind influenţa concentraţiei participanţilor la reacţie sau a temperaturii, orice studiu cinetic riguros impune în prealabil o examinare atentă a invarianţei stoichiometriei reacţiei în timpul desfăşurării procesului chimic şi stabilirea naturii omogene a acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

O stoichiometrie variabilă indică nemijlocit o modificare a mecanismului de reacție, respectiv o desfășurare complexă a procesului chimic, iar interpretarea lui cinetică se prezintă destul de dificilă, după cum vor arăta capitolele ulterioare.

În ceea ce privește verificarea omogenității reacției chimice, în literatura de specialitate se recomandă diferite criterii pentru stabilirea acesteia, care în principiu se bazează toate pe studiul influenței suprafeței reactorului.

În conformitate cu aceste criterii, viteza de reacție nu trebuie să depindă de tratamentul chimic sau fizic, respectiv de modificarea naturii suprafeței reactorului, sau să fie cumva influențată de o variație a raportului s/v (suprafață/volum) al reactorului prin modificarea formei acestuia sau introducere de „umplutură".

Ținînd seama de faptul că viteza de reacție în cazul proceselor chimice omogene în fază gazoasă depinde de doi factori independenți: concentrația participanților la reacție și temperatură, în vederea stabilirii formei funcției cinetice $W=f(c, T)$ de obicei se procedează prin menținerea constantă a unuia din cei doi factori, urmărindu-se influența celui de al doilea asupra vitezei de reacție.

Se poate afirma că într-un studiu cinetic obișnuit se urmărește mai întîi influența concentrației participanților la reacție în condiții izoterme și apoi influența temperaturii asupra vitezei de desfășurare a procesului chimic.

Prin urmare considerînd un proces chimic omogen în fază gazoasă la temperatură constantă

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 \rightarrow \text{produși} \qquad (I-2)$$

și exprimînd viteza de reacție prin viteza de dispariție a reactantului R_1, în baza studiilor experimentale efectuate, s-a ajuns la concluzia că în condiții izoterme, reacția chimică este guvernată de o lege empirică de forma:

$$W = -\frac{1}{\nu_1}\frac{dR_1}{dt} = \sum_i f\,[R_i],\ [P_i] \qquad (I-3)$$

care în cazul particular al desfășurării unilaterale a procesului chimic se reduce la o simplă dependență a vitezei de reacție de concentrația reactanților, adică la o ecuație cinetică de tipul:

$$-\frac{1}{\nu_1}\frac{dR_1}{dt} = k_n\,[R_1]^a\,[R_2]^b \qquad (I-4)$$

coeficientul stoichiometric, ν_1 fiind deseori inclus în constanta de proporționalitate k_n. În această expresie, exponenții ecuației cinetice, a și b reprezintă prin definiție „ordinele de reacție parțiale" în raport cu concentrația la un moment dat a reactanților, $[R_1]$ și $[R_2]$. Aceștia nu trebuie să fie identici cu coeficienții stoichiometrici ai ecuației chimice. k_n se numește constantă de viteză sau mai corect coeficient de viteză, și are sensul fizic al unei „viteze specifice", pentru concentrații egale cu unitatea ale reactanților.

Valoarea coeficientului de viteză depinde de natura reactanților și de temperatură. Suma ordinelor parțiale în raport cu concentrația reactanților, $a+b=n$, se numește „ordinul global al reacției" sau mai pe scurt „ordinul" reacției respective.

Mărimea ordinului de reacție, care poate varia de la zero pînă la 8–10, avînd o valoare întreagă sau fracționară, este utilizată pentru clasificarea empirică

Scanned with OKEN Scanner

a reacţiilor chimice. Astfel în funcţie de valoarea lui n, vorbim de reacţii de ordin zero, de ordinul 1/2, unu, doi, trei, etc.

De remarcat că valoarea ordinului de reacţie nu are nici o legătură cu numărul particulelor care participă în actul elementar de interacţiune chimică, denumit obişnuit „molecularitatea" reacţiei chimice respective, ci indică doar suma exponenţilor concentraţiilor reactanţilor din ecuaţia cinetică empirică.

Prin urmare, noţiunea de ordin de reacţie are o semnificaţie pur empirică, în timp ce noţiunea de „molecularitate" are un sens fizic bine determinat, indicînd numărul particulelor ce interacţionează (se ciocnesc) în actul elementar al procesului chimic. Vom vedea ulterior că spre deosebire de ordinul de reacţie, care poate avea orice valoare întreagă sau fracţionară, ţinîndu-se seama de probabilitatea ciocnirilor, din punct de vedere al molecularităţii putem deosebi doar reacţii bimoleculare sau trimoleculare şi poate „monomoleculare" (reacţii de descompunere spontană).

Pornind de la ecuaţia de viteză a procesului chimic omogen unilateral

$$-\frac{dR_1}{dt} = k_n [R_1]^a [R_2]^b \qquad (I-4a)$$

şi ţinînd seamă de faptul că concentraţia reactanţilor se diminuează continuu în timpul procesului chimic, observăm că viteza de reacţie în cazul reacţiilor simple, unilaterale, are valoarea ei maximă la începutul reacţiei, descrescînd apoi continuu pe măsură ce scade concentraţia reactanţilor. Subliniem că această caracteristică constituie un bun criteriu experimental pentru recunoaşterea reacţiilor simple, unilaterale.

Orice altă dependenţă de concentraţie a vitezei de reacţie sugerează o desfăşurare complexă a procesului chimic. Astfel de exemplu influenţa adaosului de produşi de reacţie asupra vitezei iniţiale maxime, menţinîndu-se constantă concentraţia reactanţilor, poate fi considerată un indiciu sigur pentru desfăşurarea reversibilă a reacţiei. În schimb, o creştere a vitezei de reacţie în timpul procesului sugerează de obicei diferite influenţe autocatalitice.

Rezumînd cele spuse putem arăta că desfăşurarea simplă, omogenă şi unilaterală a unei reacţii chimice se caracterizează prin menţinerea stoichiometriei în timpul procesului, printr-o viteză de reacţie iniţială maximă şi prin absenţa unei influenţe a raportului S/V sau a adaosului de produşi de reacţie asupra vitezei iniţiale maxime. Doar în acest caz o reacţie chimică va asculta de o lege cinetică simplă de tipul ecuaţiei de viteză (I−4a).

I.2. INFLUENŢA CONCENTRAŢIEI REACTANŢILOR

I.2.a. **Reacţii de ordin zero**

Conform celor arătate în discuţia premergătoare, o reacţie de ordin zero va fi caracterizată de o ecuaţie de viteză, numită şi „lege cinetică diferenţială", de tipul :

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 c^0 \qquad \text{resp.} \qquad -\frac{dc}{dt} = k_0 \qquad (I-5)$$

dacă cu c se notează concentraţia la un moment dat a reactantului.

Scanned with OKEN Scanner

Integrînd relaţia (I−5), obţinem forma integrală a legii cinetice, caracteristică reacţiilor de ordin zero:

$$-\int_{c_0}^{c} dc = k_0 \int_0^t dt; \quad c_0 - c = k_0 \cdot t \qquad (I-6)$$

înţelegînd prin c_0 concentraţia iniţială a reactantului (la timpul $t=0$).

În cinetica chimică se pot folosi în principiu două mărimi pentru caracterizarea unui proces chimic dat.

În primul rînd putem utiliza coeficientul de viteză sau viteza specifică, care în cazul reacţiilor de ordin zero este de forma:

$$k_0 = \frac{C_0 - C}{t} \qquad (I-6\,a)$$

şi are dimensiunile [conc.]·[timp]$^{-1}$.

Concentraţia se exprimă de obicei în moli/litru sau moli/cc, în timp ce unitatea de măsură a timpului este legată de viteza de desfăşurare a procesului chimic şi variază între fracţiuni de secunde şi ani, folosindu-se totuşi secunde sau minute ca unităţi de măsură în cazul reacţiilor care au o desfăşurare „normală".

A doua mărime specifică proceselor chimice este aşa-numitul „timp de înjumătăţire", înţelegînd prin aceasta, timpul necesar ca concentraţia reactanţilor să ajungă la jumătatea valorii ei iniţiale, adică timpul cînd $c = \frac{1}{2} c_0$. De obicei timpul de înjumătăţire se notează cu $t_{1/2}$ sau $\tau_{1/2}$.

În cazul reacţiilor de ordin zero el este dat de expresia:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2} \frac{c_0}{k_0} \qquad (I-6\,b)$$

adică este direct proporţional cu concentraţia reactantului.

Forma integrală a legii cinetice pentru reacţii de ordin zero ne arată că o reprezentare grafică a rezultatelor experimentale în coordonatele concentraţie-timp, ne va conduce la o dreaptă cu panta (negativă) egală cu k_0 şi ordonata la origine egală cu c_0 (v. Fig. I-1). Ţinînd seama că în unele cazuri concentraţia iniţială a reactanţilor nu poate fi determinată experimental cu suficientă precizie datorită reactivităţii lor mari, metoda grafică poate fi utilizată şi pentru determinarea concentraţiei iniţiale a reactanţilor prin extrapolare.

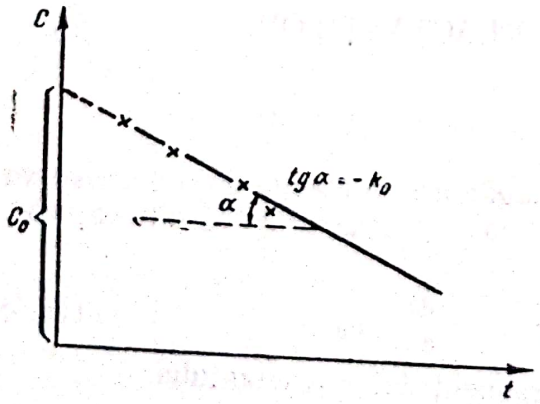


Fig. I-1. Reprezentarea grafică a reacţiilor de ordin zero.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește evaluarea coeficientului de viteză, în principiu ne stau la dispoziție două căi : metoda grafică amintită și o metodă de calcul bazată pe relația matematică integrală (I−6 *a*).

De obicei ordinul zero al unei reacții chimice indică desfășurarea heterogenă a procesului pe suprafața reactorului sau a unui catalizator, cînd fenomene fizice (difuzia, adsorbția) etc. pot deveni hotărîtoare pentru viteza de desfășurare a procesului chimic. Astfel de exemplu C. N. Hinshelwood și colaboratorii [1] au arătat că reacțiile de disociere

$$2\,N_2O \rightarrow {}_2N_2+O_2 \qquad (1a)$$

și :

$${}_2NH_3 \rightarrow N_2+{}_3H_2 \qquad (1b)$$

decurg heterogen pe suprafața reactorului și ascultă de o lege cinetică de ordin zero.

De asemenea se poate întîlni cazul cînd aparent o reacție chimică este de ordin zero în raport cu concentrația unuia dintre reactanți. Astfel de exemplu hidroliza esterilor

$$RCOOR'+H_2O \rightarrow R'OH+RCOOH$$

care în solvenți organici este o reacție de ordin II, fiind guvernată de legea cinetică de tipul :

$$-\frac{d\,[RCOOR']}{dt}=k_2\,[RCOOR']\,[H_2O]$$

decurge în soluție apoasă diluată după o lege de ordin I

$$-\frac{d\,[RCOOR']}{dt}=k_2'\,[RCOOR']$$

deoarece nu se poate pune în evidență variația concentrației apei în cazul unei soluții apoase diluate, astfel că în realitate avem :

$$k_2'=k_2\,[H_2O]$$

În asemenea cazuri vorbim de pseudo-ordine ale unei reacții chimice, hidroliza esterilor în soluții apoase fiind o reacție de pseudo-ordin I. (Amintim că de multe ori se folosește și noțiunea de reacție „pseudomonomoleculară", cu toate că această noțiune nu este corectă din punct de vedere cinetic).

I.2.b. **Reacții de ordin I**

Reacțiile de ordinul I sînt reacțiile chimice de forma generală :

$$A \rightarrow \text{produși} \qquad (I-7)$$

și sînt guvernate de o ecuație de viteză de tipul :

$$-\frac{dc}{dt}=k_1c \qquad (I-8)$$

înțelegînd prin *c*, concentrația la un moment dat a reactantului.

Scanned with OKEN Scanner

Prin integrare obținem legea cinetică integrală a reacțiilor de ordin I:

$$-\int_{c_0}^{c}\frac{dc}{c}=k_1\int_0^t dt$$

respectiv: (I−9)

$$\ln\frac{c_0}{c}=k_1t$$

care adesea se întîlnește și sub forma ei exponențială:

$$c=c_0\exp(-k_1t). \qquad (I-9\,a)$$

Legea cinetică integrală ne arată că în cazul reacțiilor de ordin I trebuie să utilizăm o reprezentare semilogaritmică în coordonatele ln concentrație-timp, dacă dorim ca rezultatele experimentale să se așeze pe o dreaptă, în timp ce în coordonate obișnuite concentrație-timp rezultă o curbă exponențială în conformitate cu expresia (I−9 *a*). (v. Fig. I-2).

Coeficientul de viteză al reacțiilor de ordinul I, este dat de expresia:

$$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c} \qquad (I-10\,a)$$

și are dimensiunile [timp]$^{-1}$, adică are semnificația unei frecvențe.

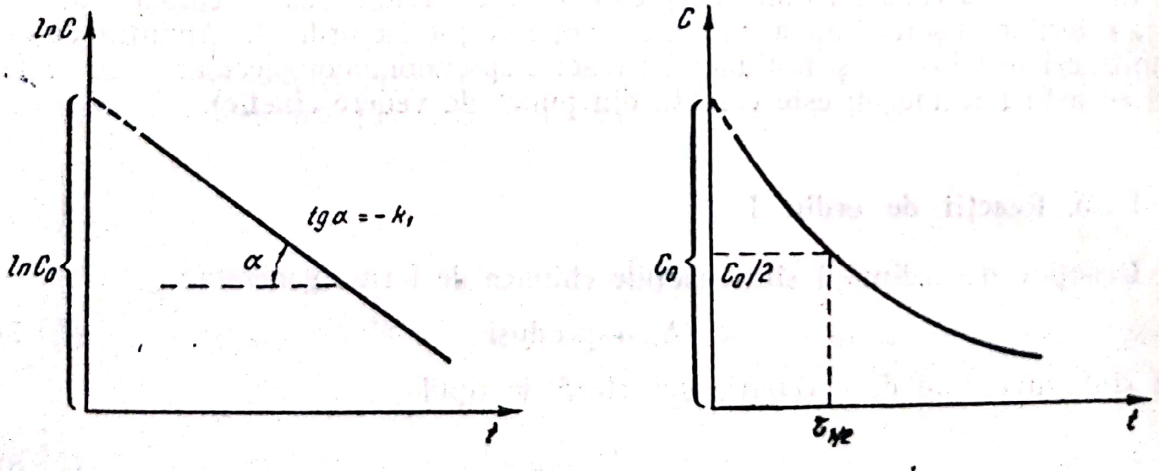
De asemenea nici timpul de înjumătățire nu depinde de concentrația inițială a reactanților, fiind dat de relația:

$$\tau_{1/2}=\frac{1}{k_1}\ln 2 \qquad (I-10\,b)$$

care ne arată că timpul de înjumătățire este o mărime caracteristică pentru reacțiile de ordinul I, fiind invers proporțional cu viteza ei specifică. De aceea adesea legea cinetică integrală se întîlnește exprimată și sub forma:

$$c=c_0\exp\left(-\frac{t}{\tau_{1/2}}\ln 2\right). \qquad (I-9\,b)$$

Această ultimă expresie este utilizată mai ales în cazul reacțiilor de dezintegrare radioactivă. În mod curent izotopii radioactivi sînt caracterizați prin



a *b*

Fig. I-2. Reprezentarea grafică a reacțiilor de ordin I:
a — Reprezentare semilogaritmică; *b* — Reprezentare în coordonate obișnuite.

Scanned with OKEN Scanner

timpul lor de înjumătățire, deosebindu-se din acest punct de vedere izotopi de lungă durată cu un timp de înjumătățire de ordinul miilor de ani (exemplu: izotopul U^{238}) și izotopi de scurtă durată.

Reacțiile de ordin I sînt destul de des întîlnite, totuși rezultatele experimentale raportate în literatura de specialitate trebuie privite cu destulă precauție, deoarece o serie de reacții decurg după o lege de ordin I numai în anumite condiții de reacție, sau/însă sînt de ordinul pseudo-unu. Astfel de exemplu majoritatea reacțiilor de descompunere a substanțelor organice în fază gazoasă la presiuni medii și înalte ascultă de legitatea reacțiilor de ordin I, totuși la presiuni joase această dependență se poate modifica.

Una dintre primele reacții de ordin I cunoscute, este reacția în soluție de inversia zaharozei, studiată încă de L. Whilhelmy (1850)[2]. De asemenea mutarotația zaharozei ascultă de o cinetică caracteristică pentru reacții de ordinul I [3]. Totuși trebuie subliniat că mai probabil este un ordin pseudo-unu al acestor reacții, la fel ca și în cazul reacțiilor de hidroliză a esterilor în mediul apos. Astfel de exemplu inversia zaharozei decurge conform ecuației chimice:

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \rightarrow {}_2C_6H_{1/2}O_6$$

adică și cu participarea moleculei de apă, care totodată însă joacă și rolul de solvent, în timp ce mutarotația este o reacție catalizată de protoni (H^+), a căror concentrație de asemenea nu se schimbă în timpul prccesului chimic.

Prima reacție de ordin I cunoscută în fază gazoasă, a fost reacția de descompunere a pentoxidului de azot

$$N_2O_5 \rightarrow {}_2NO_2+{}_{1/2}O_2$$

studiată de F. Daniels și E. H. Jchnston (1921)[4]. C. N. Hinshelwood[5] a arătat că descompunerea dimetileterului

$$CH_3OCH_3 \rightarrow CH_4+H_2+CO$$

ascultă de asemenea de o lege de ordinul I, cu toate că în ambele cazuri s-ar părea că mecanismul de reacție trebuie să fie destul de complex, fiind vorba de reacții în lanț.

Z. Simon[6], într-o discuție critică a reacțiilor de ordin I, arată că în afara reacțiilor de dezintegrare radioactivă, excluzînd cele de descompunere a substanțelor organice, unde ordinul I al reacției trebuie privit cu o oarecare precauție, reacții specifice de ordin I sînt diferitele tipuri de reacții de izomerizare, ca izomerizarea cis-trans, $\alpha-\beta$, racemizarea, tautomerizarea, etc.

Înainte de a încheia această discuție a reacțiilor de ordin I, am dori să relevăm, că adesea în cinetica chimică se utilizează pentru caracterizarea legilor cinetice ale reacțiilor chimice și gradul de transformare, α, dat de raportul:

$$\alpha = \frac{\text{cantitatea de substanță reacționată}}{\text{cantitatea inițială de reactant}} \qquad (I-11)$$

sau viteza de reacție este exprimată în funcție de concentrația produsului de reacție.

Notînd concentrația produsului de reacție, egală cu cantitatea de substanță reacționată, cu $x=c_0-c$, iar concentrația inițială a reactantului cu c_0, gradul de transformare va fi dat de expresia:

$$\alpha = \frac{x}{c_0} \qquad \text{resp.} \qquad \alpha = \frac{c_0-c}{c_0} \qquad (I-11\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind aceste notații se pot reformula legile cinetice ale reacțiilor chimice. Astfel în cazul particular al reacțiilor de ordinul I, legea diferențială mai poate fi formulată :
sau :

$$-\frac{d(c_0-x)}{dt}=\frac{dx}{dt}=k_1(c_0-x) \qquad (I-12)$$

care prin integrare ne conduce la :

$$-\ln(c_0-x)=k_1 t+\text{const} \qquad (I-12a)$$

de unde rezultă, ținînd seama de condițiile inițiale (la $t=0$, $x=0$):

$$\ln\frac{c_0}{c_0-x}=k_1 t \qquad (I-12b)$$

și :

$$x=c_0\{1-\exp(-k_1 t)\} \qquad (I-12c)$$

sau :

$$-\frac{d(1-\alpha)}{dt}=\frac{d\alpha}{dt}=k_1(1-\alpha) \qquad (I-13a)$$

respectiv :

$$-\ln(1-\alpha)=k_1 t \qquad (I-13b)$$

ținînd seama că pentru $t=0$, $\alpha=0$ și prin urmare $\ln 1=0$ (adică constanta de integrare=0). Menționăm că utilizarea gradului de transformare permite o exprimare adimensională a legilor cinetice.

I.2.c. Reacții de ordin II

În principiu, în cazul reacțiilor de ordin II putem deosebi două tipuri de procese chimice :

$$2A \rightarrow \text{produși} \qquad (I-14)$$

și :

$$A+B \rightarrow \text{produși} \qquad (I-15)$$

În primul caz, ecuația de viteză se prezintă sub forma :

$$-\frac{dc}{dt}=k_2 c^2 \qquad (I-16)$$

iar prin integrare obținem expresia :

$$-\int_{C_0}^{C}\frac{dc}{c^2}=k_2\int_0^t dt \quad ; \quad \frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}=k_2 t \qquad (I-17)$$

care ne arată că în cazul reacțiilor de ordin II obținem o dreaptă dacă reprezentăm rezultatele experimentale în coordonatele $\frac{1}{\text{concent.}}$ – timp. (Fig. I–3)

Coeficientul de viteză este dat de expresia :

$$k_2=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}\right) \qquad (I-18a)$$

și are dimensiunile [concentrația]$^{-1}\cdot$[timp]$^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de înjumătățire depinde de concentrația reactantului :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{c_0} \qquad (I-18\,b)$$

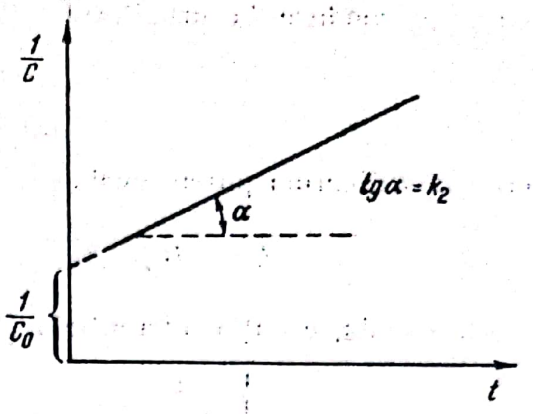


Fig. I-3. Reprezentarea grafică a reacțiilor de ordin II.

Cîteva exemple caracteristice de reacții de ordin II de tipul I sînt reacțiile de disociere a acidului iodhidric și a bioxidului de azot :

$$_2HI \rightarrow H_2 + I_2 \qquad (7a)$$

$$_2NO_2 \rightarrow {}_2NO + O_2 \qquad (7b)$$

studiate de M. Bodenstein și colaboratori, și o serie de reacții de dimerizare, ca de exemplu reacția de dimerizare a ciclopentadienei :

$$_2C_5H_6 \rightarrow C_{10}H_{12}$$

studiată de G. B. Kistiakowsky și colaboratori [8].

De asemenea reacțiile de interacțiune a unor radicali organici voluminoși care pot decurge fie prin recombinare,

$$_2\dot{C}_4H_9 \rightarrow C_8H_{18}$$

fie prin disproporționare :

$$_2\dot{C}_4H_9 \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$$

rezultînd în ultimul caz o hidrocarbură saturată și una nesaturată, ascultă de o legitate cinetică specifică reacțiilor de ordin II.

Cele mai des întîlnite reacții chimice de ordin II sînt însă cele de tipul :

$$A + B \rightarrow \text{produși} \qquad (I-19)$$

a căror cinetică se reduce la cea discutată mai sus în cazul particular cînd se utilizează concentrații inițiale echimoleculare pentru cei doi reactanți.

În cazul general însă, atunci cînd se folosesc concentrații inițiale diferite de reactanți, c_{A_0} și c_{B_0}, înțelegînd prin x ca și înainte, concentrația produsului format, ecuația de viteză se va prezenta sub forma :

$$-\frac{d(C_{A_0}-x)}{dt} = -\frac{d(C_{B_0}-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_2 (c_{A0}-x)(c_{E0}-x) \qquad (I-19)$$

Pentru a putea integra această ecuație diferențială :

$$\frac{dx}{(C_{A_0}-x)(C_{B_0}-x)} = k_2 t \qquad (I-19\,a)$$

trebuie să aplicăm metoda de descompunere în fracții simple :

$$\frac{A}{C_{A_0}-x} + \frac{B}{C_{B_0}-X} = \frac{1}{(C_{A_0}-x)(C_{B_0}-x)}$$

care ne conduce la următorul set de ecuaţii :

$$Ax+Bx=0$$

$$C_{B0}\cdot A+C_{A0}\cdot B=1$$

cu ajutorul căruia putem evalua constantele A şi B :

$$A=-B\,;\quad B=\frac{1}{C_{A_0}-C_{B_0}}\quad \text{şi}\quad A=\frac{1}{C_{B_0}-C_{A_0}}$$

Cu aceasta, ecuaţia diferenţială (I−19*a*) devine :

$$\left[\frac{1}{(C_{A_0}-x)}-\frac{1}{(C_{B_0}-x)}\right]\frac{dx}{(C_{B_0}-C_{A_0})}=k_2\,dt \qquad (I-19\,b)$$

care prin integrare ne conduce la expresia :

$$-\frac{1}{(C_{B_0}-C_{A_0})}[\ln(c_{A0}-x)-\ln(c_{B0}-x]=k_2t+\text{const.}$$

şi ţinînd seama că la $t=0$, $x=0$
avem :

$$\text{Const.}=-\frac{1}{(C_{B_0}-C_{A_0})}[\ln c_{A0}-\ln c_{B0}]$$

astfel că rezultă :

$$\frac{1}{(C_{A_0}-C_{B_0})}\ln\frac{C_{B_0}(C_{A_0}-x)}{C_{A_0}(C_{B_0}-x)}=k_2t \qquad (I-20\,a)$$

sau :

$$\frac{1}{C_{A_0}-C_{B_0}}\ln\frac{C_{A_0}-x}{C_{B_0}-x}=\frac{1}{C_{A_0}-C_{B_0}}\ln\frac{C_{A_0}}{C_{B^0}}+k_2t \qquad (I-20\,b)$$

Pentru evaluarea coeficientului de viteză în cazul acestui tip de reacţii de ordin II vom utiliza deci expresia :

$$k_2=\frac{1}{t\,(C_{A_0}-C_{B_0})}\ln\frac{C_{B_0}(C_{A_0}-x)}{C_{A_0}(C_{B_0}-x)} \qquad (I-21)$$

Astfel de procese sînt foarte des întîlnite. Amintim că reacţiile dintre atomi sau radicali şi molecule şi reacţiile de recombinare a radicalilor voluminoşi diferiţi ascultă de legitatea reacţiilor de ordin II. De asemenea reacţiile de dublu schimb ca de exemplu reacţia :

$$CH_3I+HI \rightarrow CH_4+I_2$$

reacţiile de hidroliză şi alcooliza esterilor în medii neapoase, reacţiile de tip Menschutkin [9] :

$$R_3N+R'X \rightarrow R'R_3N^+ + X^-$$

şi multe alte procese chimice sînt reacţii de ordin II.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul clasic de reacție de ordin II în fază gazoasă care a fost utilizată și pentru verificarea teoriei cinetice a reacțiilor chimice, este reacția de formare a acidului iodhidric din elemente:

$$H_2+I_2 \rightarrow {}_2HI$$

studiată de M. Bodenstein [10] încă din anul 1894.

I.2.d. Reacții de ordin III

În cazul reacțiilor de ordin III putem deosebi în principiu trei tipuri de procese chimice:

$${}_3A \rightarrow \text{produși} \qquad (I-22)$$

$${}_2A+B \rightarrow \text{produși} \qquad (I-23)$$

și: $A+B+C \rightarrow \text{produși} \qquad (I-24)$

În primul caz ecuația de viteză se prezintă sub forma:

$$-\frac{dc}{dt}=k_3 c^3 \qquad (I-25)$$

care prin integrare ne conduce la relația:

$$-\int_{C_0}^{C}\frac{dc}{c^3}=k_3\int_0^t dt \quad ; \quad \frac{1}{2}\left[\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2}\right]=k_3 t \qquad (I-26)$$

Coeficientul de viteză va fi dat de expresia:

$$k_3=\frac{1}{2t}\left[\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2}\right] \qquad (I-27\,a)$$

avînd dimensiunea [concentrația]$^{-2}\cdot$[timp]$^{-1}$; pe cînd timpul de înjumătățire este invers proporțional cu pătratul concentrației inițiale a reactantului:

$$\tau_{1/2}=\frac{1}{2k_3}\frac{3}{C_0^2} \qquad (I-27\,b)$$

Legea cinetică integrală (I−26) a reacțiilor de ordin III ne arată că rezultatele experimentale trebuie reprezentate în coordonatele [concentrația]$^{-2}$ − timp pentru a obține o dreaptă. (v. fig. I-4).

Amintim totuși că pînă în prezent nu se cunosc reacții de ordin III de acest tip și că numai în unele condiții speciale (folosind

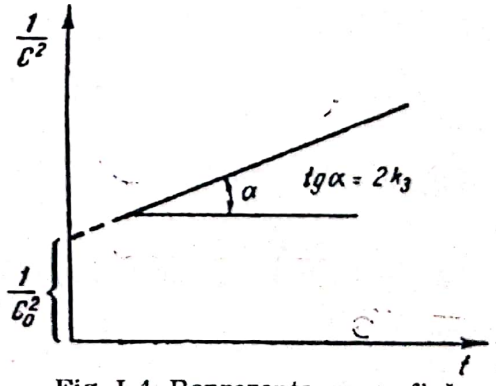


Fig. I-4. Reprezentarea grafică a reacțiilor de ordin III.

concentrații inițiale echivalente) reacțiile de tipul doi sau trei ascultă de legitățile simple ale reacțiilor de ordin III, prezentate mai sus.

În cazul celui de al doilea tip al reacțiilor de ordin III, ecuația de viteză se poate prezenta sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (C_{A_0} - 2x)^2 (C_{B_0} - x) \qquad (I-28)$$

înțelegînd prin C_{A_0} și C_{B_0}, ca și înainte, concentrațiile inițiale ale reactanților și prin x cantitatea echivalentă de substanță reacționată (de produs format).

Integrarea ecuației (I−28)

$$\int \frac{dx}{(C_{A_0} - 2x)^2 (C_{B_0} - x)} = k_3 \int dt \qquad (I-28\,a)$$

presupune din nou aplicarea metodei de descompunere în fracții simple :

$$\frac{A}{C_{A_0} - 2x} + \frac{B}{(C_{A_0} - 2x)^2} + \frac{C}{C_{B_0} - x} = \frac{1}{(C_{A_0} - x)^2 (C_{B_0} - x)}$$

care ne conduce la expresia :

$$A (c_{A_0} - 2x) (c_{B_0} - x) + B (c_{B_0} - x) + C (c_{A_0} - 2x)^2 \equiv 1$$

respectiv :

$$(2A + 4C) x^2 = 0$$

$$[A (c_{A_0} + 2c_{B_0}) + B + 4c_{A_0} \cdot C] x = 0$$

$$c_{A_0} c_{B_0} \cdot A + c_{B_0} \cdot B + c_{A_0}^2 C = 1$$

de unde rezultă :

$$A = -2C$$

$$B = A (C_{A_0} - 2C_{B_0})$$

și :

$$A = \frac{-2}{(C_{A_0} - 2C_{B_0})^2}$$

Cu această expresie integrala (I−28 a) devine :

$$-\frac{2}{(C_{A_0} - 2C_{B_0})^2} \int \frac{dx}{C_{A_0} - 2x} - \frac{2}{C_{A_0} - 2C_{B_0}} \int \frac{dx}{(C_{A_0} - 2x)^2} + \frac{1}{(C_{A_0} - 2C_{B_0})^2} \int \frac{dx}{C_{B_0} - x} = k_3 \int dt$$

respectiv :

$$\frac{1}{(C_{A_0} - 2C_{B_0})^2} \ln \frac{C_{A_0} - 2x}{C_{B_0} - x} + \frac{1}{(C_{A_0} - 2C_{B_0})} \cdot \frac{1}{(C_{A_0} - 2x)} = k_3 \cdot t + \text{const.} \qquad (I-29\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea constantei de integrare se evaluează din condiţiile iniţiale, cînd pentru $t=0$, $x=0$ şi înlocuind în expresia (I−29 *a*) obţinem:

$$\frac{1}{(C_{A_0}-2C_{B_0})^2}\ln\frac{C_{B_0}(C_{A_0}-2x)}{C_{A_0}(C_{B_0}-x)}+\frac{1}{(C_{A_0}-2C_{B_0})}\cdot\frac{2x}{C_{A_0}(C_{A_0}-2x)}=k_3\,t \quad (I-29\,b)$$

de unde rezultă pentru coeficientul de viteză relaţia:

$$k_3=\frac{1}{t(C_{A_0}-2C_{B_0})}\left[\frac{2x}{C_{A_0}(C_{A_0}-2x)}+\frac{1}{C_{A_0}-2C_{B_0}}\ln\frac{C_{B_0}(C_{A_0}-2x)}{C_{A_0}(C_{B_0}-x)}\right] \quad (I-30)$$

Printre reacţiile de ordin III în fază gazoasă care ascultă de această legitate se numără aşa numitele reacţii „trimoleculare" clasice de tipul:

$$_2NO+X_2 \rightarrow {}_2NOX$$

unde X_2 poate fi O_2 (M. Bodenstein)[11] Cl_2[12] sau Br_2[13] (M. Trautz şi colaboratori) şi H_2 respectiv D_2 (C. N. Hinshelwood şi T. E. Green)[14], ultimul proces decurgînd după C. N. Hinshelwood în două trepte:

$$_2NO+H_2 \rightarrow N_2+H_2O_2$$

$$H_2O_2+H_2 \rightarrow 2H_2O$$

dintre care prima, fiind mai lentă, este cea determinantă pentru viteză de reacţie.

De aceeaşi legitate cinetică ascultă reacţiile de recombinare a atomilor sau radicalilor simpli (W. A. Noyes şi P. H. Leighton)[15]

$$_2A+M \rightarrow A_2+M$$

în care *M* (o moleculă inertă) are rolul de a prelua o parte din energia mare eliberată la recombinare, pentru a înlesni stabilizarea moleculei iniţial excitate A_2^*.

În sfîrşit o serie dintre reacţiile în soluţie a unor substanţe organice decurg de asemenea conform acestei cinetici de ordin III.

În cazul ultimului tip de reacţii de ordin III

$$A+B+C \rightarrow \text{produşi} \quad (I-24)$$

se aplică aceeaşi metodă a fracţiilor simple pentru integrarea ecuaţiei de viteză.

$$\frac{dx}{dt}=k_3(C_{A_0}-x)(C_{B_0}-x)(C_{C_0}-x)$$

$$\frac{A}{(C_{A_0}-x)}+\frac{B}{(C_{B_0}-x)}+\frac{C}{(C_{C_0}-x)}=\frac{1}{(C_{A_0}-x)(C_{B_0}-x)(C_{C_0}-x)} \quad (I-31)$$

de unde rezultă:

$$(A+B+C)\,x^2=0$$

$$[A(C_{B_0}+C_{C_0})+B(C_{C_0}+C_{A_0})+C(C_{A_0}+C_{B_0})]\,x=0$$

$$C_{B_0}\cdot C_{C_0}\cdot A+C_{C_0}C_{A_0}\cdot B+C_{A_0}\cdot C_{B_0}\cdot C=1$$

Scanned with OKEN Scanner

Adică :

$$A=\frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & (C_{C_0}+C_{A_0}) & (C_{A_0}+C_{B_0}) \\ 1 & C_{C_0}C_{A_0} & C_{A_0}C_{B_0} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ (C_{B_0}+C_{C_0}) & (C_{C_0}+C_{A_0}) & (C_{A_0}+C_{B_0}) \\ C_{B_0}C_{C_0} & C_{C_0}C_{A_0} & C_{A_0}C_{B_0} \end{vmatrix}}=\frac{\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ (C_{C_0}+C_{A_0}) & (C_{A_0}+C_{B_0}) \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} (C_{A_0}-C_{B_0}) & (C_{C_0}-C_{A_0}) \\ C_{C_0}(C_{A_0}-C_{B_0}) & C_{B_0}(C_{C_0}-C_{A_0}) \end{vmatrix}}$$

respectiv :

$$A=\frac{C_{B_0}-C_{C_0}}{(C_{A_0}-C_{B_0})(C_{B_0}-C_{C_0})(C_{C_0}-C_{A_0})}=\frac{C_{B_0}-C_{C_0}}{D}$$

și analog :

$$B=\frac{C_{C_0}-C_{A_0}}{(C_{A_0}-C_{B_0})(C_{B_0}-C_{C_0})(C_{C_0}-C_{A_0})}=\frac{C_{C_0}-C_{A_0}}{D}$$

$$C=\frac{C_{A_0}-C_{B_0}}{(C_{A_0}-C_{B_0})(C_{B_0}-C_{C_0})(C_{C_0}-C_{A_0})}=\frac{C_{A_0}-C_{B_0}}{D}$$

Înlocuind, integrala ecuației (I−31) va deveni :

$$\frac{1}{D}\int\left\{\frac{C_{B_0}-C_{C_0}}{C_{A_0}-x}+\frac{C_{C_0}-C_{A_0}}{C_{B_0}-x}+\frac{C_{A_0}-C_{B_0}}{C_{C_0}-x}\right\}dx=k_3t+\text{const.}$$

astfel că obținem :

$$\frac{1}{D}\left\{(C_{B_0}-C_{C_0})\ln\frac{C_{A_0}}{C_{A_0}-x}+(C_{C_0}-C_{A_0})\ln\frac{C_{B_0}}{C_{B_0}-x}+(C_{A_0}-C_{B_0})\ln\frac{C_{C_0}}{C_{C_0}-x}\right\}=k_3t \qquad (I-32)$$

De această lege cinetică ascultă reacțiile de recombinare a atomilor sau radicalilor simpli diferiți, ca de exemplu reacțiile :

$$H+\dot{O}H+M \rightarrow H_2O+M$$

sau :

$$H+Cl+M \rightarrow HCl+M$$

(în care *M* are de asemenea rolul de a prelua energia eliberată) și o serie de reacții chimice în soluție.

I.2.e. Reacții de ordin superior și fracționar

În literatura de specialitate se întîlnesc o serie de lucrări care raportează despre existența unor reacții de ordin superior sau fracționar.

Astfel după V. F. Bonhoeffer și P. Hartek,[16] reacția de transformare orto-para hidrogen are ordinul $n=3/2$, în timp ce reacția de formare a fosgenului :

$$CO+Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

după M. Bodenstein și H. Plant [17] are ordinul 3/2 în raport cu Cl_2 și 1 în raport cu CO, adică ordinul global $n=5/2$.

De asemenea multe alte reacții în fază gazoasă și mai ales cele heterogene, prezintă ordine de reacție fracționare.

Reacții de ordin superior se întîlnesc în primul rînd în cazul reacțiilor în soluție.

Astfel, reacția Dushman iodură-iodat

$$IO_3^- + {}_5I^- + {}_6H^+ \rightarrow {}_3I_2 + {}_3H_2O$$

are ordinul global $n=5$, ascultînd de o lege cinetică de forma :

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_5 [IO_3^-] [I^-]^2 [H^+]^2$$

În general reacțiile de oxido-reducere în soluție se caracterizează prin ordine de reacție superioare, însă trebuie subliniat că în foarte multe cazuri nu este vorba de procese simple, deoarece nici stoichiometria reacției nu rămîne constantă de-a-lungul procesului și nici mecanismul acestor reacții nu este încă pe deplin lămurit.

Generalizînd ecuațiile cinetice prezentate anterior, putem formula pentru o reacție de ordin n (întreg sau fracționar) următoarea ecuație de viteză :

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \qquad (I-33)$$

care prin integrare ne conduce la :

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right] = k_n t \qquad (I-34)$$

rezultînd pentru coeficientul de viteză expresia :

$$k_n = \frac{1}{t(n-1)}\left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right] \qquad (I-35\,a)$$

și dimensiunile $[\text{concentrație}]^{-(n-1)} \cdot [\text{timp}]^{-1}$.

Timpul de înjumătățire va fi dat de expresia :

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)\,k_n} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{c_0^{n-1}} \qquad (I-35\,b)$$

Ținînd seama de cele discutate se poate prezenta următorul tablou general al ecuațiilor de viteză care guvernează desfășurarea proceselor chimice simple, unilaterale. (Tabel I.1).

Scanned with OKEN Scanner

Tabel I.1

Legile cinetice ale reacțiilor chimice simple, unilaterale

Ordinul de reacție n	Ecuația de viteză		Dimensiunile coeficientului de viteză	Expresia timpului de înjumătățire
	forma diferențială	forma integrală		
0	$-\frac{dc}{dt}=k_0$	$c_0-c=k_0 t$	$[conc]\,[timp]^{-1}$	$\frac{1}{2k_0}C_0$
1	$-\frac{dc}{dt}=k_1 c$	$\ln\frac{c_0}{c}=k_1 t$	$[timp]^{-1}$	$\frac{1}{k_1}\ln 2$
2	$-\frac{dc}{dt}=k_2 c^2$	$\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}=k_2 t$	$[conc]^{-1}\,[timp]^{-1}$	$\frac{1}{k_2}\cdot\frac{1}{C_0}$
3	$-\frac{dc}{dt}=k_3 c^3$	$\frac{1}{2}\left[\frac{1}{c^2}-\frac{1}{c_0^2}\right]=k_3 t$	$[conc]^{-2}\,[timp]^{-1}$	$\frac{1}{2k_3}\cdot\frac{3}{C_0^2}$
n (întreg sau fracționar)	$-\frac{dc}{dt}=k_n c^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{c^{n-1}}-\frac{1}{c_0^{n-1}}\right]=k_n t$	$[conc]^{-(n-1)}\,[timp]^{-1}$	$\frac{1}{(n-1)k_n}\cdot\frac{2^{n-1}-1}{C_0^{n-1}}$

Scanned with OKEN Scanner

Din toate cele arătate rezultă, că una din condiţiile esenţiale pentru interpretarea rezultatelor experimentale în vederea stabilirii legităţii cinetice care guvernează o reacţie chimică este cunoaşterea ordinului de reacţie.

În continuare vom prezenta pe scurt diferitele metode propuse în literatura de specialitate pentru evaluarea ordinului unei reacţii chimice.

I.3. METODE DE DETERMINARE A ORDINULUI DE REACŢIE

De la început trebuie arătat că din păcate nu există o metodă generală pentru determinarea ordinului de reacţie, ceea ce explică numeroasele propuneri în acest sens întîlnite în literatura de specialitate. De aceea în cele ce urmează vom prezenta pe scurt cîteva din cele mai importante metode de evaluare a ordinului de reacţie.

I.3.a. **Metode integrale de evaluare a ordinului de reacţie**

Metodele integrale de evaluare a ordinului de reacţie se bazează pe aplicarea nemijlocită a legilor cinetice integrale. În principiu se pot utiliza două căi de determinare a ordinului de reacţie, ambele fiind caracterizate prin faptul că ordinul de reacţie se apreciază în urma unor încercări succesive.

O primă cale ar fi calea grafică, care constă în reprezentarea rezultatelor experimentale privind variaţia concentraţiei în timp în coordonate astfel alese, încît valorile respective să se aşeze pe o dreaptă. Deoarece fiecare ordin de reacţie este caracterizat de o anumită funcţie de concentraţie, se poate aprecia prin încercări succesive care este sistemul de coordonate care redă linear rezultatele experimentale. Trebuie subliniat însă că metoda grafică este limitată la cazul reacţiilor cu un singur reactant sau amestecuri cu concentraţie iniţială echivalentă.

Metoda numerică este mai generală şi constă în utilizarea ecuaţiilor caracteristice coeficienţilor de viteză, indiferent dacă este vorba de unul sau mai mulţi reactanţi şi de a găsi prin încercări succesive care din acestea conduc la valori constante ale coeficientului pentru întregul proces chimic. Ordinul de reacţie corespunzător ecuaţiei cinetice utilizate este considerat ordinul reacţiei studiate.

Trebuie remarcat că metodele integrale nu sînt suficient de sensibile pentru a distinge precis între ordine întregi şi fracţionare învecinate, de exemplu între ordinul $n=1$ şi respectiv 1/2 sau 3/2.

De asemenea metodele integrale sînt laborioase şi pot conduce la concluzii eronate, atunci cînd sînt aplicate unor reacţii complexe.

I.3.b. **Metode diferenţiale de evaluare a ordinului de reacţie**

Metoda diferenţială de evaluare a ordinului de reacţie a fost introdusă încă de J. H. van't Hoff şi se bazează pe utilizarea ecuaţiei de viteză neintegrată.

$$-\frac{dc}{dt} = k_n c^n \qquad (I-33)$$

Scanned with OKEN Scanner

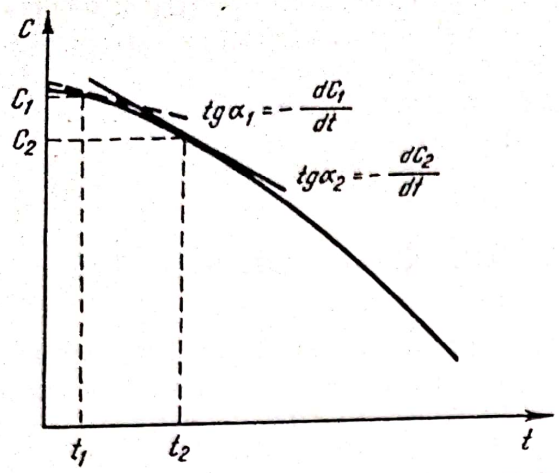


Fig. I-5. Metodă diferențială grafică de evaluare a ordinului de reacție.

Metoda originală a lui van't Hoff constă în evaluarea vitezei de reacție inițiale:

$$\frac{dc}{dt} = \left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{t=>0}$$

pentru două concentrații inițiale diferite ale reactantului:

$$-\frac{dc_1}{dt} = k_n c_{01}^n \quad \text{și} \quad -\frac{dc_2}{dt} = k_n c_{02}^n$$

și evaluarea matematică a ordinului de reacție din expresie:

$$n = \frac{\log(-dc_1/dt) - \log(-dc_2/dt)}{\log c_{01} - \log c_{02}} \qquad (I-36)$$

Practic ordinul de reacție se poate evalua și pe baza determinării grafice a tangentei la curba experimentală a variației concentrației în timp (Fig. I-5) pentru două concentrații diferite și introducerea valorilor obținute în ecuația (I−36).

Metoda este supusă totuși unor mari erori datorită preciziei reduse la trasarea grafică a tangentelor la o curbă.

Această ultimă cale prezintă totuși avantajul că permite stabilirea variației ordinului de reacție în timpul procesului, ceea ce ar indica desfășurarea complexă a reacției (modificarea mecanismului de reacție).

Mult mai corectă, decît metoda numerică a lui van't Hoff este evaluarea fie grafică, fie numerică a valorilor corespunzătoare vitezelor inițiale pentru o serie de concentrații inițiale și reprezentarea grafică a rezultatelor în coordonatele $\log(-dc/dt) - \log c$. Dacă reacția decurge simplu, atunci se va obține o dreaptă cu panta n.

În ultimul timp, de cînd au fost dezvoltate aparate de derivare grafică, se folosește și reprezentarea grafică directă a ecuației diferențiale (I−33) în coordonate logaritmice, obținînd printr-o singură determinare atît ordinul de reacție, cît și coeficientul de viteză.

Logaritmînd relația (I−33) se obține expresia:

$$\log\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \log k_n + n \log c \qquad (I-37)$$

a cărei reprezentare grafică ne va conduce în cazul unor reacții simple la o dreaptă cu panta n și ordonata la origine egală cu $\log k_n$ (fig. I−6).

Trebuie arătat însă că metodele de evaluare a ordinului de reacție în funcție de concentrația inițială (I−36) și în funcție de variația concentrației în timpul desfășurării procesului (expresia (I−37)) pot conduce la rezultate diferite.

Astfel M. Letort [18] a găsit că în cazul descompunerii acetaldehidei, metoda concentrației inițiale conduce la ordinul 3/2, în timp ce metoda a doua la $n=2$. Letort personal este de părere că ordinul în raport cu concentrația inițială

Scanned with OKEN Scanner

este „ordinul adevărat" al reacției. Diferența observată între ordinul în raport cu concentrația inițială și în raport cu variația concentrației în timpul reacției ar putea totuși indica și o influență a produșilor de reacție asupra procesului chimic.

Metoda diferențială poate fi extinsă și pentru evaluarea ordinului parțial de reacție în raport cu concentrația unui anumit reactant. În acest scop se menține concentrația celorlalți reactanți constantă și se evaluează viteza de reacție inițială corespunzătoare diferitelor concentrații inițiale ale reactantului respectiv. Aplicînd una din metodele discutate mai sus, se poate evalua ordinul de reacție în raport cu acest reactant.

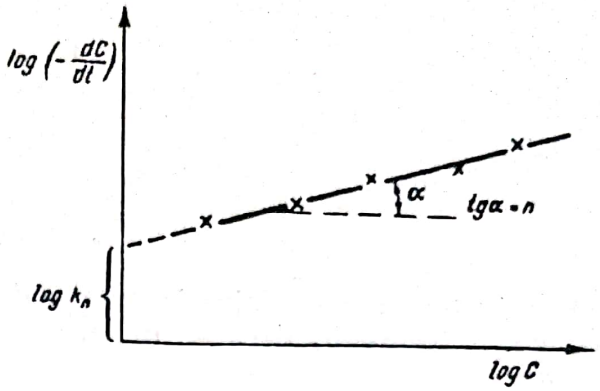


Fig. I-5. Metodă diferențială grafică dublu logaritmică de evaluare a ordinului de reacție.

Avînd de exemplu o reacție chimică care ascultă de ecuația de viteză de tipul :

$$-\frac{dR_1}{dt} = k_n [R_1]^a [R_2]^b \qquad (I-4)$$

valoarea lui a poate fi determinată, menționînd concentrația inițială a lui R_2 constantă și variind cea a lui R_1. Evaluînd viteza de reacție corespunzătoare se poate afla ordinul parțial de reacție în raport cu R_1. În mod analog se determină b, menționînd concentrația lui R_1 constantă și variind cea a lui R_2.

I.3.c. **Metoda timpului de înjumătățire**

Ținînd seama de dependența specifică a timpului de înjumătățire de concentrația reactantului, W. Ostwald a propus o metodă de evaluare a ordinului de reacție, care în principiu se bazează pe determinarea timpului de înjumătățire, adică pe stabilirea experimentală a timpului necesar ca concentrația reactantului să atingă jumătate din valoarea ei inițială, folosindu-se în acest scop două concentrații inițiale diferite.

Independența timpului de înjumătățire de concentrația inițială a reactantului, în conformitate cu expresia (I−10*b*) sugerează ordinul unu al reacției.

În cazul celorlalte reacții, ordinul de reacție se evaluează din expresia :

$$n = 1 + \frac{\log(\tau_1/\tau_2)}{\log(c_{02}/c_{01})} \qquad (I-38)$$

care rezultă la aplicarea relației (I−35b) pentru două concentrații inițiale diferite.

$$\tau_1 = \frac{1}{(n-1)\,k_n} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{c_{01}^{n-1}}$$

Scanned with OKEN Scanner

și :

$$\tau_2 = \frac{1}{(n-1)\,k_n} \cdot \frac{2^{n-1}-1}{c_{02}^{n-1}}$$

de unde :

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{c_{02}^{n-1}}{c_{01}^{n-1}} \qquad (I-38\,a)$$

Metoda timpului de înjumătățire poate fi aplicată și în cazul reacțiilor cu mai mulți reactanți, dacă se utilizează cantități echivalente de concentrații inițiale.

Metoda lui Ostwald a timpului de înjumătățire a fost extinsă și pentru timpi de reacție fracționari, adică timpi de reacție corespunzători unui oarecare grad de transformare, α.

În acest caz, ținînd seama că concentrația la un moment dat al reacției poate fi reprezentată prin :

$$c = c_0\,(1-\alpha) \qquad (I-39)$$

care rezultă nemijlocit din expresia $(I-11a)$; timpul fracționar de reacție $t\alpha$, pentru gradul de transformare α, în baza relației $(I-35a)$, va fi dat de formula :

$$t_\alpha = \frac{1}{(n-1)\,k_n}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}\,c_0^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right] \qquad (I-40)$$

care ne conduce la :

$$t_\alpha = \frac{1}{(n-1)\,k_n} \cdot \frac{1-(1-\alpha)^{n-1}}{(1-\alpha)^{n-1}\,c_0^{n-1}} \qquad (I-40\,a)$$

Evaluînd timpii fracționari pentru același grad de transformare, folosind două concentrații inițiale diferite, ordinul de reacție va fi dat de expresia :

$$n = 1 + \frac{\log\,(t_{\alpha_1}/t_{\alpha_2})}{\log\,(c_{02}/c_{01})} \qquad (I-41)$$

Metoda timpului fracționar prezintă avantaje în evaluarea ordinului de reacție în cazul unor reacții lente.

I.3.d. **Metoda mărimilor adimensionale**

Pornind de la ecuația generală de viteză $(I-4)$, aceasta poate fi reformulată, introducîndu-se mărimile adimensionale :

$$\frac{R_1}{R_{01}} = 1-\alpha = \beta \qquad (I-42\,a)$$

unde α, ca și înainte este gradul de transformare și

$$\frac{R_{02}}{R_{01}} = F \qquad (I-42\,b)$$

Scanned with OKEN Scanner

În baza stoichiometriei reacției chimice putem formula:

$$R_2 = R_{02} - \frac{\nu_1}{\nu_2}\{R_{01} - R_1\} \qquad (I-43)$$

astfel că ecuația de viteză, exprimată cu ajutorul mărimilor adimensionale introduse, devine:

$$-R_{01}\frac{d\beta}{dt} = k_n [\beta R_{01}]^a \{F \cdot R_{01} - r(R_{01} - \beta R_{01})\}^b$$

dacă prin $r = \frac{\nu_1}{\nu_2}$ înțelegem raportul coeficienților stoichiometrici.

Regrupînd obținem expresia:

$$-\frac{d\beta}{dt} = k_n R_{01}^{(a+b-1)} \beta^a (F - r(1-\beta))^b \qquad (I-44)$$

care poate fi simplificată dacă folosim concentrații inițiale echivalente ale reactanților, adică: $\nu_1 R_{01} = \nu_2 R_{02}$,

În acest caz $F = r$ și relația (I−44) ia forma:

$$-\frac{d\beta}{dt} = k_n R_{01}^{(a+b-1)} F^b \beta^{a+b} \qquad (I-45)$$

Folosind un timp redus

$$d\theta = k_n R_{01}^{(a+b-1)} F^b dt \qquad (I-46)$$

astfel ales ca:

$$\theta = \int_0^\theta d\theta = k_n R_{01}^{(a+b-1)} F^b \int_0^t dt$$

adică:

$$\theta = k_n R_{01}^{(a+b-1)} F^b t \qquad (I-46\,a)$$

obținem următoarea ecuație de viteză adimensională:

$$-\frac{d\beta}{d\theta} = \beta^{a+b} \qquad (I-47)$$

unde $a+b=n$ este ordinul global al reacției.

Prin integrarea expresiei (I−47): $-\int_1^\beta \frac{d\beta}{\beta^{a+b}} = \int_0^\theta d\theta$

se obține:

$$\frac{1}{1-(a+b)}\{1-\beta^{1-(a+b)}\} = \theta \qquad \text{pentru } a+b \neq 1 \qquad (I-48\,a)$$

și:

$$-\ln \beta = \theta \qquad \text{pentru } a+b=1 \qquad (I-48\,b)$$

Scanned with OKEN Scanner

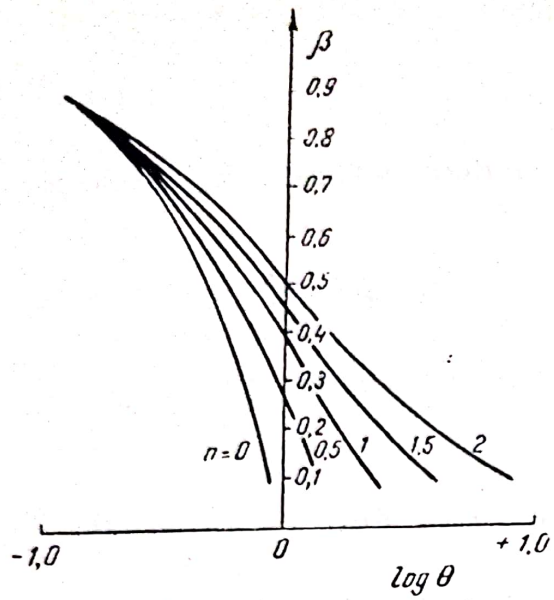


Fig. I-7. Metodă cinetică adimensională de evaluare a ordinului de reacție.

Reprezentarea grafică a expresiei integrale (I—48) conduce la o serie de curbe caracteristice pentru diferite ordine de reacție (vezi fig. I—7).

Practic se reprezintă β în funcție de $\log t$ și prin suprapunerea cu o curbă din figura I—7, se deduce ordinul reacției respective. După cum rezultă din relația (I—46 *a*) deplasarea valorilor $\log t$ față de $\log \theta$ depinde de valoarea coeficientului de viteză k_n, de concentrația inițială R_{01} și de valoarea raportului coeficienților stoichiometrici, ν_1/ν_2.

În încheiere se poate spune că precizia diferitelor metode de evaluare a ordinului de reacție este destul de relativă, și de aceea este recomandată verificarea rezultatului obținut cu o metodă și prin alte metode propuse în literatura de specialitate.

De asemenea dorim să subliniem că normal ordinul unei reacții chimice simple rareori depășește valoarea 2—3, întrucît valorile ordinelor de reacție parțiale în raport cu reactanții, obișnuit sînt egale cu 0, 0,5 1, 1.5 sau maximum 2. De aici se poate trage concluzia că un ordin fracționar diferit de cele amintite în general va indica suprapunerea mai multor procese chimice cu ordine de reacții diferite, în timp ce ordine de reacție mai mari sugerează desfășurarea complexă, în trepte, a procesului.

Astfel de exemplu este foarte probabil ca un proces chimic caracterizat de o ecuație de viteză empirică de tipul :

$$-\frac{dA}{dt} = k\, A^{1,65}$$

mai de grabă să asculte de o lege cinetică de tipul :

$$-\frac{dA}{dt} = k_1' A + k_2' A^2$$

dacă se aleg coeficienții de viteză k_1' și k_2' corespunzători, indicînd desfășurarea unor procese paralele (de exemplu substituție nucleofilă prin procese paralele SN_1 și SN_2).

I.—4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Creșterea temperaturii adesea determină o mărire importantă a vitezei de reacție. Generalizînd rezultatele cunoscute la acea vreme, J. H. van't Hoff a arătat că o creștere a temperaturii cu 10° conduce la o dublare sau triplare a vitezei

Scanned with OKEN Scanner

de reacție. Acest lucru se reflectă în așa numitul „coeficient de temperatură" al unei reacții chimice, dat de expresia :

$$\alpha_T = \frac{W_{T+10}}{W_T} = 2—3 \qquad (I-49)$$

Făcînd o analogie cu dependența de temperatură a constantei de echilibru, van't Hoff a presupus existența unei dependențe liniare între logaritmul vitezei specifice și inversul temperaturii. Această idee a fost reluată de S. Arrhenius, care a arătat că variația cu temperatura a coeficientului de viteză poate fi exprimată prin relația, cunoscută azi sub denumirea de „legea lui Arrhenius" :

$$\log k = A' - \frac{B'}{T} \qquad (I-50)$$

unde A' și B' sînt constante, independente de temperatură.

În dorința de a găsi un sens fizic pentru constantele A' și B', S. Arrhenius postulează activarea moleculelor reactante și pornește de la isochora de reacție a lui van't Hoff care leagă constanta de echilibru K_c, exprimată în funcție de concentrație, de căldura de reacție (la volum constant)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (I-51)$$

Admițînd existența unui echilibru dinamic :

$$A + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C + D$$

condiția de echilibru va fi exprimată cinetic prin egalitatea :

$$k_2 [A] [B] = k_{-2} [C] [D] \qquad (I-52)$$

de unde rezultă :

$$K_c = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} \qquad (I-53)$$

Prin urmare isochora de reacție (I—51) poate fi reformulată :

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_{-2}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (I-51\,a)$$

și separînd termenul energetic în mod analog $\Delta E = E_2 - E_{-2}$, expresia (I—51*a*) poate fi despărțită în două ecuații independente.

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + I \qquad (I-54\,a)$$

și :

$$\frac{d \ln k_{-2}}{dT} = \frac{E_{-2}}{RT^2} + I \qquad (I-54\,b)$$

Scanned with OKEN Scanner

Admiţînd, în baza rezultatelor experimentale că constanta I poate fi admisă egală cu zero (o presupunere discutabilă a lui Arrhenius) se ajunge la expresia generală :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (I-55)$$

care prin integrare conduce la :

$$\ln k = A' - \frac{E_a}{RT} \qquad (I-56)$$

respectiv :

$$k = A \exp(-E_a/RT).$$

În ecuaţia lui Arrhenius, E_a reprezintă aşa numita „energie de activare", a cărei sens fizic totuşi a fost lămurit cu mult mai tîrziu, după cum vom vedea la discutarea teoriilor cinetice ale proceselor chimice, iar A, factorul preexponenţial. În literatura anglo-saxonă se întîlneşte şi noţiunea de „factor de frecvenţă", cu toate că acest termen nu este prea fericit ales. Din ecuaţia lui Arrhenius rezultă că A are aceleaşi dimensiuni ca şi viteza specifică k şi prin urmare va avea semnificaţia de factor de frecvenţă numai în cazul reacţiilor de ordin I, cînd k are dimensiunea [timp]$^{-1}$.

O analiză mai atentă a rezultatelor experimentale, mult mai numeroase la vremea lui, decît pe timpul lui Arrhenius l-a condus pe L. Kassel la concluzia că de fapt constantele din ecuaţiile lui Arrhenius nu sînt independente de temperatură, astfel că mai corect dependenţa de temperatură a vitezei specifice trebuie redată printr-o expresie de forma :

$$k = AT^m \exp(-E/RT)$$

respectiv :

$$\ln k = \ln A + m \ln T - E/RT \qquad (I-57)$$

Relaţia lui Kassel îşi găseşte o justificare teoretică, iar exponentul m are o valoare particulară, dependentă atît de teoria utilizată, cît şi de natura reacţiei chimice.

Trebuie subliniat că în cazul reacţiilor chimice obişnuite diferenţa între E_a şi E este destul de mică :

$$E = E_a - mRT \qquad (I-58)$$

termenul mRT avînd în general o valoare de ordinul cîtorva sute de calorii/mol, în timp ce energia de activare a reacţiilor chimice normale (exceptînd cele ale atomilor sau a radicalilor liberi) se situează în domeniul 15 — 100 Kcal/mol. Prin aceasta se explică de ce în majoritatea cazurilor şi în prezent se aplică relaţia mai simplă a lui Arrhenius, în locul ecuaţiei mai corecte a lui Kassel.

Ţinînd seama de valabilitatea ecuaţiei lui Kassel o reprezentare grafică în coordonatele log $k - 1/T$ va conduce la o dreaptă uşor curbată, care în cazul reacţiilor normale datorită valorii mici a corecţiei mRT se va observa mai clar numai atunci cînd se investighează un domeniu mai mare de temperatură. (Fig. I-8).

Scanned with OKEN Scanner

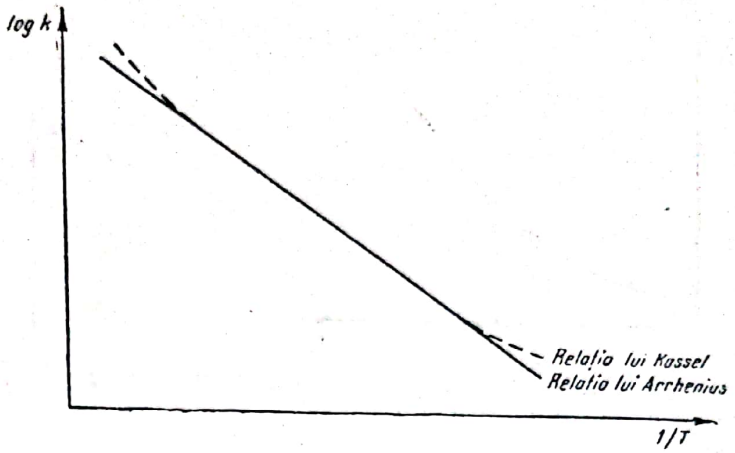


Fig. I-8. Dependenţa de temperatură a constantei de viteză — reprezentare Arrhenius. (Curbura pentru relaţia Kassel este exagerată).

Dependenţa de temperatură a vitezei specifice, redată prin ecuaţia lui Arrhenius nu este singura posibilă, iar studii mai noi arată că există suficiente reacţii chimice care nu respectă legea lui Arrhenius. Cu toate că există cîteva tipuri specifice de reacţii care nu ascultă de legea lui Arrhenius, totuşi în prezent se vorbeşte în general de reacţii tip Arrhenius şi de reacţii anti-Arrhenius.

Dacă în cazul reacţiilor Arrhenius, viteza de reacţie creşte exponenţial cu temperatura (Fig. I-9 *a*), în conformitate cu expresia (I−56), la reacţii anti-Arrhenius această dependenţă poate fi de cîteva tipuri diferite.

Astfel în cazul reacţiilor în lanţ cu ramificare, viteza de reacţie poate atinge valori infinit de mari în domeniul de aprindere sau de explozie. Întrucît s-au observat diferite tipuri de ardere numite „flăcări reci" şi „flăcări calde" putem deosebi şi mai multe regiuni de discontinuitate a vitezei de reacţie, în care reacţia nu ascultă de legea lui Arrhenius, fiind caracterizată de un însemnat coeficient negativ de temperatură. În afara domeniilor de discontinuitate viteza de reacţie respectă legea lui Arrhenius (Fig. I-9 *b*). Aceeaşi discontinuitate a vitezei de reacţie se observă şi la reacţii de ardere termică.

La unele reacţii catalitice eterogene, în special la cele enzimatice, se observă domenii optime de temperatură pentru desfăşurarea proceselor; adică dependenţa de temperatură a vitezei de reacţie prezintă un maxim (fig. I-9 *c*).

În sfîrşit la unele reacţii cu preechilibru se poate întîmpla ca dependenţa de temperatură a constantei de echilibru să fie mai pronunţată decît cea a vitezei de reacţie, mai ales dacă la reacţie participă substanţe instabile la temperaturi înalte (de exemplu un dimer). Suprapunerea celor două efecte poate conduce la o uşoară scădere a vitezei de reacţie cu temperatura, ca în cazul cunoscutei reacţii $_2NO+O_2$ studiată de M. Bodenstein [11] (Fig. I-9 *d*).

Ţinînd seama, că pe de o parte mai corectă ar fi utilizarea relaţiei lui Kassel, iar pe de altă parte că există reacţii anti-Arrhenius, sîntem de părere că nu se pot justifica diferitele metode de calcul prin două puncte experimentale, indicate în literatură pentru aflarea energiei de activare (şi a parametrilor derivaţi) din dependenţa de temperatură a vitezei de reacţie.

Singura metodă acceptabilă rămîne metoda grafică, în baza relaţiei lui Arrhenius (graficul I-8), dar numai dacă se utilizează cel puţin trei puncte experimentale.

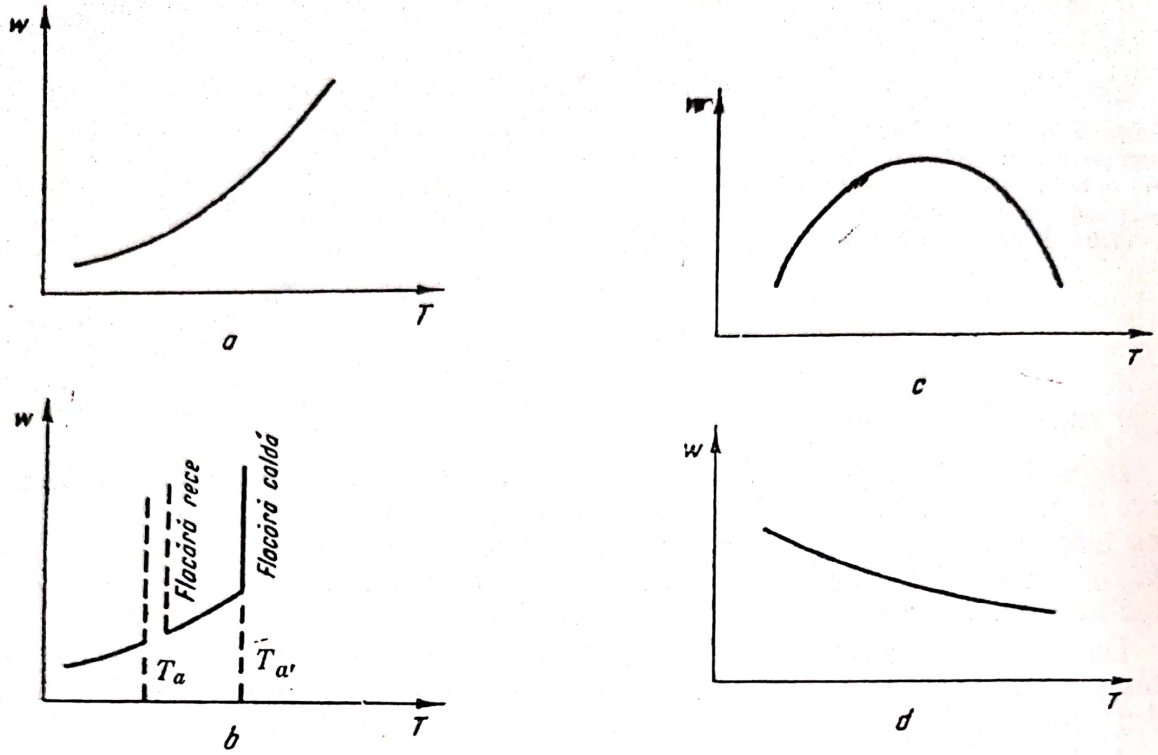


Fig. I-9. Reacții chimice Arrhenius și anti-Arrhenius :
T_a — temperatura de aprindere a flăcării reci și T'_a — temperatura de aprindere (explozie).

Această recomandare generală este justificată și de imprecizia relativ mare a rezultatelor cinetice, care s-ar putea însuma la folosirea a numai două valori experimentale pentru evaluarea energiei de activare.

BIBLIOGRAFIE

1a. C. N. Hinshelwood și colab., J. Chem. Soc. *127*, 327 (1925).
1b. C. N. Hinshelwood și colab., J. Chem. Soc. *127*, 1105 (1925).
2. L. Whilhelmy, Pogg. Analen, *81*, 413 (1850).
3. C. S. Hudson și J. K. Dale, Journ. Amer. Chem. Soc. *39*, 320 (1917).
4. F. Daniels și E. H. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. *43*, 53 (1921).
5. P. J. Askly și C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (London) *A 115*, 215 (1927).
6. Z. Simon, Dissertation, Univ. București, 1965.
7a. M. Bodenstein, Z. phys. Chemie *29*, 295 (1899).
7b. R. Bodenstein și I. Ramstetter, Z. phys. Chemie *100*, 68 resp. 106 (1937).
8. G. B. Kistiakowsky și W. Mears, J. Chem. Phys. *5*, 687 (1937).
9. N. Menschutkin, Z. phys. Chem. *6*, 41 (1890).
10. M. Bodenstein, Z. phys. Chem. *13*, 56 (1894).
11. M. Bodenstein, Z. Elektrochem. *24*, 183 (1918).
12. M. Trautz, Z. Anorg. Chem. *88*, 285 (1914).
13. M. Trautz și V. P. Dalal, Z. angog. Chem. *102*, 149 (1918) ; *110*, 1 (1920).
14. C. N. Hinshelwood și T. E. Green, J. Chem. Soc. *129*, 730 (1926).
15. W. A. Noyes and P. H. Leighton „The Photochemistry of Gases", Reinhold Publ. Corp. N. Y. (1941).
16. V. F. Bonhoeffer și P. Hartek, Z. phys. Chem. *B4*, 119 (1929).
17. M. Bodenstein și H. Plant, Z. phys. Chem. *110*, 399 (1924).
18. M. Letort, Thèse, Université de Paris, (1937).

Scanned with OKEN Scanner

II. METODE EXPERIMENTALE PENTRU STUDIUL REACȚIILOR CHIMICE

II.1. GENERALITĂȚI

Ținînd seama de natura reacțiilor chimice și de scopul urmărit în studiile cinetice (stabilirea mecanismului și a vitezei de reacție cît și a factorilor care influențează) se întîlnesc o mare varietate de metode experimentale care pot fi clasificate în mai multe moduri.

O primă clasificare s-ar putea face după viteza de desfășurare a procesului chimic, în metode pentru studiul reacțiilor lente (timpul de înjumătățire de ordinul cîtorva secunde și mai mare) și pentru studiul reacțiilor rapide, dezvoltate mai ales în ultima vreme de R. G. W. Norrisch, G. Porter și colaboratori și respectiv M. Eigen și colaboratori, laureați ai premiului Nobel pe anul 1967.

O a doua clasificare ar putea fi făcută în funcție de modul de admisie a reactanților, care poate fi realizat fie deodată la începutul reacției (metode statice) sau continuu în timpul desfășurării procesului (metcde dinamice sau de curgere).

O altă clasificare ar putea face o deosebire între metode isoterme și metode termic dinamice (neizoterme) în funcție de faptul dacă temperatura rămîne constantă sau se modifică în decursul procesului chimic.

O ultimă clasificare ține seama de natura reacțiilor chimice, deosebindu-se în acest sens metode de studiu ale reacțiilor în sisteme omogene în fază gazoasă, în soluție sau în stare solidă, a reacțiilor heterogene și catalitice, a reacțiilor fotochimice și electrochimice. Din această categorie fac parte de asemenea, diferitele metode de studiu al produșilor intermediari, dezvoltate mai ales în ultima vreme.

Întrucît este foarte dificilă o clasificare riguroasă a diferitelor metode experimentale, vom discuta mai întîi caracteristicile generale ale metodelor statice și dinamice, apoi vom prezenta pe scurt cîteva metode specifice pentru studiul reacțiilor rapide, heterogene și de determinare a produșilor intermediari.

Înainte de a trece la discutarea principiilor care stau la baza diferitelor metode eperimentale folosite în studii cinetice, ne vom ocupa pe scurt de cîteva aspecte privind realizarea condițiilor izoterme și măsurarea temperaturii.

Ținînd seama de faptul că reacțiile chimice sînt de obicei însoțite de efecte termice mai mult sau mai puțin pronunțate, se consideră că în general nu este

Scanned with OKEN Scanner

suficientă doar cunoașterea temperaturii termostatului, respectiv a cuptorului în care se găsește plasat reactorul.

Cu toate acestea, în cazul reacțiilor la temperaturi nu prea înalte, cînd se utilizează termostate cu lichide ca agent de transmisie a căldurii, procedeul măsurării temperaturii lichidului este satisfăcător, mai ales atunci cînd este vorba de reacții în soluție.

La temperaturi mai înalte apar unele dificultăți în aprecierea exactă a temperaturii de reacție datorită pierderilor mari de căldură spre exterior, cauzate de o insuficientă izolare termică, astfel că în general de-a lungul cuptorului se va putea constata în condiții staționare o distribuție caracteristică a temperaturii. În cazul unei construcții și izolații simetrice a cuptorului, acesta va prezenta o distribuție „normală" a temperaturii cu un maxim la mijlocul cuptorului. Cu cît cuptorul este mai lung cu atît maximul de temperatură se prezintă mai plat, astfel că se poate vorbi de o anumită zonă de reacție, caracterizată prin aceea că variația temperaturii în jurul unei temperaturi medii a zonei nu este mai mare de $\pm 1°$. Pentru siguranța că sînt respectate condițiile izoterme de reacție în întregul vas de reacție, acesta trebuie plasat în această zonă de reacție.

Un cuptor de construcție obișnuită și cu distribuția „normală" a temperaturii este redat în figura II-1. Termometrul cu rezistență din incinta cuptorului are dublu rol de măsurarea și reglarea temperaturii prin comanda încălzirii electrice. Principiul de funcționare este cel obișnuit al termostatelor. Pentru a nu avea șocuri prea însemnate de căldură, și deci oscilații mari de temperatură, de obicei înfășurarea electrică a cuptorului este dublă. Prima rezistență electrică de putere mai mare, asigură încălzirea continuă la o temperatură ceva mai joasă decît temperatura de reacție T_r, în timp ce cea de a doua rezistență, comandată de termometrul cu rezistență cu fir de *Pt*, prin încălziri intermitente permite menținerea temperaturii T_r în limite de $\pm 0{,}2°$.

Atunci cînd nu interesează realizarea unei anumite temperaturi de reacție, se poate asigura o încălzire izotermă cu precizie foarte mare prin simpla alimentare a rezistenței cuptorului cu o anumită tensiune constantă. În acest caz se va atinge după o oarecare perioadă de timp un echilibru termic caracterizat de o temperatură staționară nedefinită (în funcție de tensiunea aplicată). Trebuie menționat însă că durata de stabilire a regimului termic constant este suficient de mare în acest ultim caz și că orice șoc electric de pe rețea poate cauza o deplasare a echilibrului termic.

Reactorul este construit obișnuit din sticlă (care rezistă pînă la 500—600 °C) sau cuarț și are normal o formă cilindrică sau sferică. Prin modificarea formei reactorului se modifică raportul S/V, permițînd urmărirea eterogenității procesului. Suprafața reactorului poate fi tratată cu soluții de săruri sau acizi (KCl, $K_2B_2O_7$, HF, etc.) sau este „îmbătrînită" prin încălziri repetate la temperatura de reacție. Tratarea aceasta are ca scop reducerea centrilor „activi ai suprafeței", pe care s-ar putea adsorbi participanții la reacție. Construcția obișnuită a reactorului este cea redată în figura II-1 *a*, tubul concentric (cu perete foarte subțire) avînd rolul de a permite introducerea unui termocuplu pentru măsurarea temperaturii în interiorul reactorului.

Această formă a reactorului în unele cazuri nu este satisfăcătoare, deoarece nu permite măsurarea temperaturii de-a lungul reactorului. Acest lucru are

Scanned with OKEN Scanner

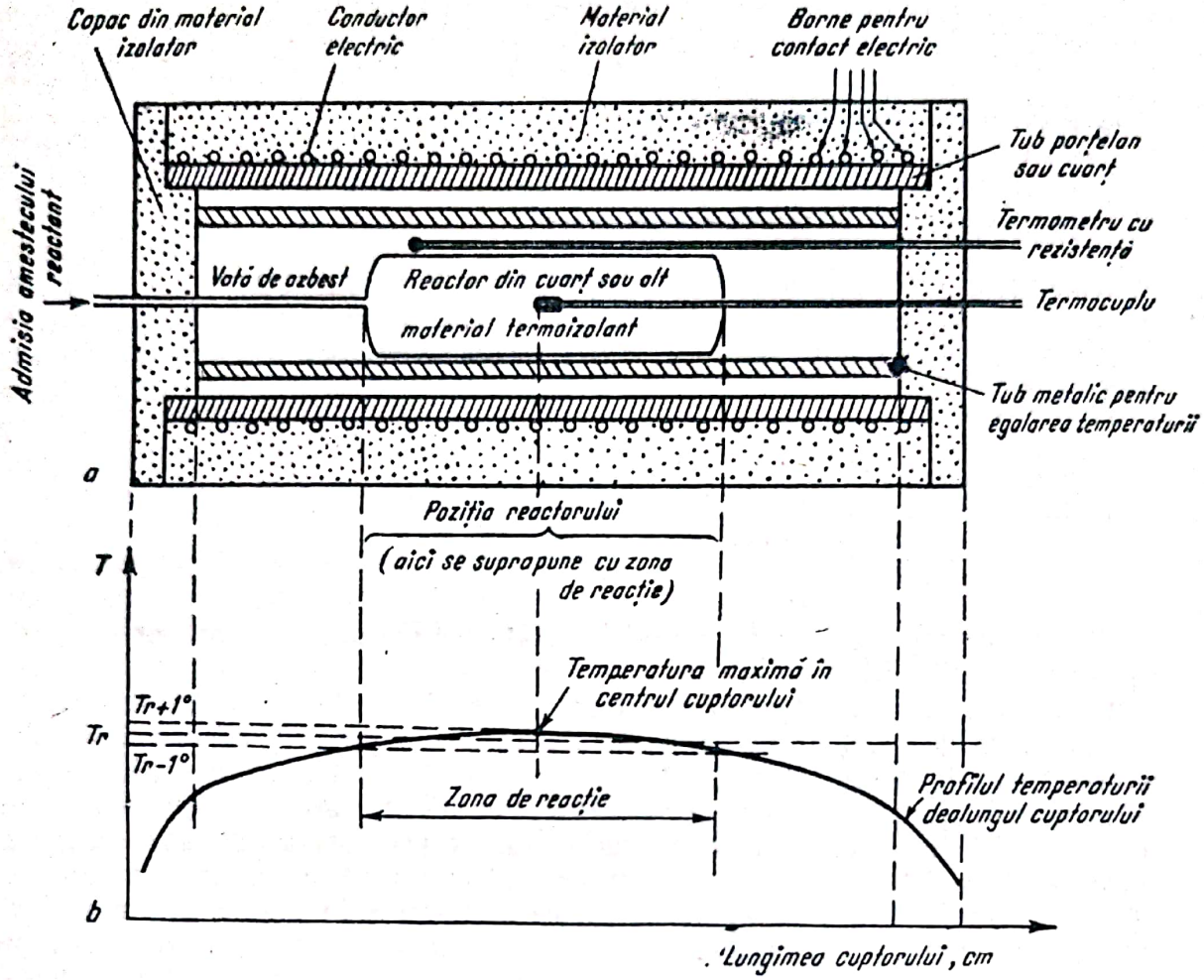


Fig. II-1. :

a — Construcția unui cuptor pentru studii cinetice la temperaturi înalte; *b* — Distribuția „normală" a temperaturii de-a lungul cuptorului. (T_r — temperatura de reacție).

o mare importanță mai ales în cazul cînd se studiază reacții chimice în condiții dinamice (adică cînd amestecul de reactanți curge prin reactor).

În acest caz, datorită efectului de răcire a gazelor admise se poate pune problema cunoașterii „zonei de reacție" din interiorul reactorului și a timpului de ședere în această zonă. Obișnuit efectul de răcire a gazelor reactante cauzează o scurtare a „zonei de reacție" și deci o reducere a „volumului de reacție" în raport cu volumul reactorului. În afară de aceasta în cazul multor reacții chimice se pot observa supraîncălziri locale sau la reacții în lanț pot apare flăcări reci sau calde, caracterizate de un maxim de temperatură foarte îngust și ascuțit, care ocupă doar o mică porțiune din zona de reacție. Cum poziția acestui maxim de temperatură după A. B. Nalbandian, I. Iosif și I. A. Schneider [1] depinde atît de compoziția amestecului de reacție, cît și de viteza de curgere, forma reactorului din fig. II-1 *a* nu oferă posibilitatea urmăririi unui astfel de fenomen.

În aceste cazuri se recomandă utilizarea unui reactor, care permite măsurarea distribuției temperaturii în interiorul reactorului (fig. II-2).

O ultimă problemă importantă privind construcția reactoarelor, mai ales în cazul studiilor cinetice în condiții statice, este problema așa-numitului „spațiu

Scanned with OKEN Scanner

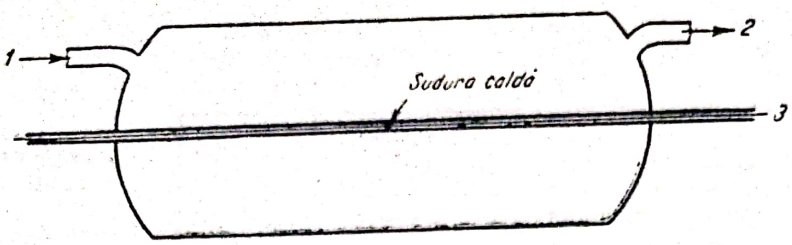


Fig. II-2. Reactor pentru studii cinetice în condiții dinamice :
1 — admisia reactanților; *2* — ieșirea amestecului de reacție; *3* — termocuplu mobil.

mort", adică problema volumului ocupat de amestecul reactant în afara zonei de reacție între reactor și dispozitivele de admisie și de analiză. În general se recomandă ca volumul „spațiului mort" să nu depășească 2% din volumul de reacție.

II.2. METODE UTILIZATE PENTRU STUDIUL REACȚIILOR CHIMICE ÎN CONDIȚII STATICE.

Principiul care stă la baza metodelor statice de studiu al reacțiilor chimice, în esență, este următorul :

Reactantul sau amestecul de reactanți, preîncălziți în prealabil separat la temperatura de reacție sînt admiși în reactorul gol, iar prin analiza fizică sau chimică, continuă sau intermitentă, se urmărește mersul transformării chimice.

În ultimul timp se preferă în măsură crescîndă utilizarea unor metode fizice de analiză, întrucît ele ne oferă posibilitatea, ca prin urmărirea unei anumite proprietăți a sistemului să cunoaștem desfășurarea continuă a reacției chimice. Trebuie remarcat însă că în multe cazuri se impune în paralel o completare cu analiza compoziției amestecului de reacție, mai ales în cazul unor reacții complexe, însoțite de formarea unor produși secundari și intermediari. Analizele de compoziție, indiferent de metoda utilizată, chimică sau fizică (cromatografia de gaze, spectroscopie I. R. sau de masă, etc.) întotdeauna sînt intermitente, datorită timpului necesar luării probelor și efectuării analizei.

Realizarea practică a aparaturii pentru studii cinetice statice diferă mult în funcție de faza în care are loc reacția.

II.2.a. Aparatura utilizată pentru studiul reacțiilor chimice în fază gazoasă în condiții statice

Aparatura utilizată pentru studiul reacțiilor chimice gazoase în condiții statice este destul de complicată, datorită atît necesității evacuării reactorului în vederea admisiei amestecului reactant într-un reactor „gol", cît și a unor dispozitive speciale atașate în scopuri analitice. Suplimentar se ivește problema etanșeității aparaturii, care de asemenea creează serioase dificultăți în construirea instalației pentru studiul reacțiilor în faza gazoasă.

În principiu putem deosebi două tipuri de instalații în funcție de faptul dacă reacția chimică decurge cu sau fără variația numărului de moli.

În ultimul caz aparatura este mult mai complicată datorită dispozitivului de luarea probei, care trebuie să fie etanș și vidat în prealabil. În plus scade

Scanned with OKEN Scanner

permanent presiunea sistemului datorită preluării probelor, astfel că acest tip de aparatură nu s-a putut dezvolta decît după utilizarea cromatografiei de gaze ca metodă de analiză, întrucît aceasta necesită probe doar de ordinul 1 ml., sau mai mici, astfel că devine neglijabilă scăderea presiunii datorită scoaterii probelor. Metodele chimice obișnuite de analiza gazelor, de exemplu metoda Orsat, necesită volume prea mari de gaze (de ordinul 100 ml.) pentru a putea fi aplicate în studii de cinetică chimică în condiții statice.

Reacțiile chimice în fază gazoasă care decurg fără variația numărului de moli, sînt studiate în ultimul timp de asemenea direct în cuve de construcție specială pentru spectrografie (mai ales U. V. și I. R.).

În cazul reacțiilor chimice cu variația numărului de moli desfășurarea procesului este urmărită prin variația presiunii. Această metodă poate fi utilizată și în cazul cînd unul din produșii de reacție rezultă sub formă ușor condensabilă sau poate fi ad— sau absorbit.

Ținînd seama de acest lucru, instalația pentru studiul reacțiilor în fază gazoasă în condiții statice, atunci cînd numărul de moli variază în timpul procesului chimic (reacții de descompunere sau de condensare, dimerizare, polimerizare, etc.) se compune din următoarele părți principale (fig. II-3):

1. — Instalația de vid pentru evacuarea reactorului.
2. — Dispozitiv de admisie a reactanților (împreună cu dispozitivul de amestecare dacă este necesar).
3. — Reactorul propriu zis.
4. — Dispozitiv de termostatare a reactorului (obișnuit cuptor cu încălzire electrică) și de măsurarea și menținerea constantă a temperaturii.
5. — Dispozitiv de urmărire a variației presiunii (sau a volumului) în timpul procesului.

(În cazul reacțiilor care decurg fără variația numărului de moli, acest dispozitiv este înlocuit cu un dispozitiv de luarea probelor).

Instalația de vid este de obicei o aparatură de vid înalt cu pompă de vid, pompă de difuzie și vacuummetru. Stuțul de admisie pentru aer sau gaz inert este prevăzut pentru „spălarea" reactorului după terminarea reacției chimice, prin repetate vidări și admisii de gaz inert sau aer.

Dispozitivul de urmărire a variației presiunii (notat cu manometru în figura II—3) constituie piesa de bază a instalației, de precizia lui depinzînd sensibili-

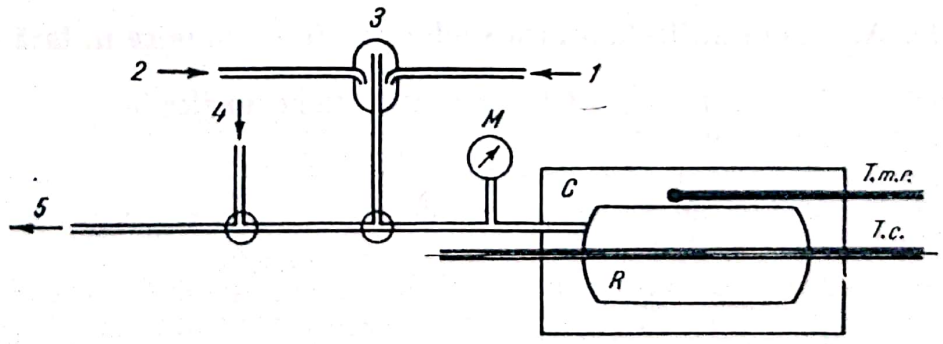


Fig. II-3. Aparatura pentru studiul reacțiilor gazoase în condiții statice : *1* — reactant I admis de la un vas de depozitare (butelie); *2* — reactant II; *3* — camera de amestecare; *4* — admisie, aer sau gaz inert; *5* — la instalația de vid; *M* — manometru; *C* — cuptor; *R* — reactor; *Tm.r* — termometru pentru măsurare și reglare; *T.C.* — termocuplu.

Scanned with OKEN Scanner

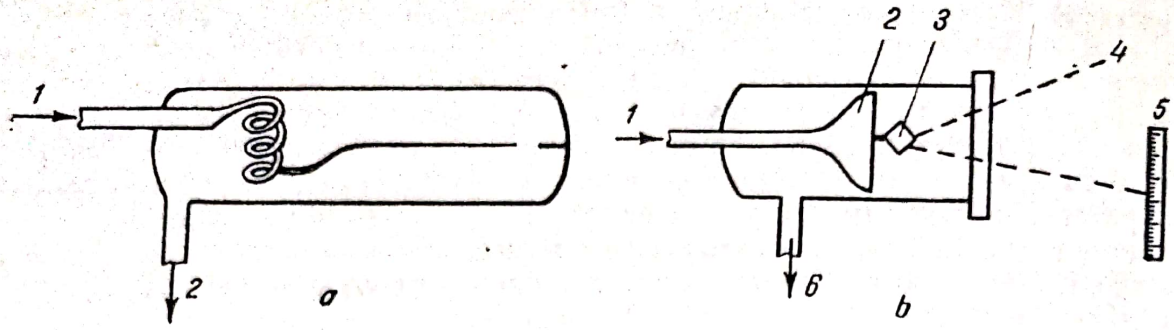


Fig. II-4. Manometre diferențiale :

a — manometru cu spirală de cuarț : *1* — de la reactor; *2* — la sistemul de admisie; *b* — manometru cu membrană de sticlă : *1* — de la reactor; *2* — membrană de sticlă; *3* — oglindă; *4* — sursă de lumină; *5* — scală gradată; *6* — instalație de vid sau gaz inert (sistemul de admisie).

tatea metodei. În literatura de specialitate se găsesc numeroase propuneri pentru utilizarea anumitor manometre cu lichide sau diafragmă, totuși cele mai precise sînt manometrele diferențiale, care la rîndul lor de asemenea pot fi de forme diferite. Cele mai des utilizate sînt manometrele cu spirală de cuarț sau cu membrană de sticlă, care pe de o parte sînt foarte sensibile, iar pe de altă parte nu pun probleme speciale de etanșare (fig. II-4).

Pentru a lucra după principiul manometrelor diferențiale, se realizează la începutul reacției în mantaua exterioară a manometrului aceeași presiune ca și cea inițială a amestecului de reacție. Cel mai convenabil procedeu în acest scop este de a admite după vidarea întregii instalații, inclusiv a manometrului, concomitent amestecul de reacție atît în reactor, cît și în mantaua manometrului diferențial. După o etalonare prealabilă se poate citi direct variația presiunii în mm Hg.

Pentru mărirea preciziei se folosesc pentru citire catetometre, sau se urmărește optic deviația unei raze luminoase care cade pe oglinda fixată de vîrful spiralei sau de membrana de sticlă și care se deplasează cu variația presiunii sistemului. În funcție de sensibilitatea spiralei sau a membranei, precizia acestor manometre variază între $10^{-2}-10^{-4}$ mm Hg. Acest tip de manometre prezintă avantajul că pot fi utilizate la orice presiune inițială a amestecului de reacție, cu condiția ca ele să fie etalonate în prealabil pentru domeniul de presiune respectiv.

II.—2b. **Aparatura utilizată pentru studiul reacțiilor chimice în fază lichidă**

Cea mai simplă este aparatura folosită pentru studii cinetice în condiții statice în cazul reacțiilor în soluție.

De fapt nu este vorba de o aparatură specială, singura piesă componentă mai pretențioasă fiind un ultratermostat de înaltă precizie, care asigură menținerea constantă a temperaturii în limitele de $\pm 0{,}02°$.

Se prepară separat soluțiile de reactanți de concentrație dorită și după ce au atins temperatura de reacție (ceea ce se realizează prin menținerea în termostat timp de 20—30′) se introduc, amestecîndu-se, în „vasul de reacție", de obicei un balon cu 2—3 gîturi sau un vas Erlenmayer cu dop cu șlif. Momentul amestecării reactanților se consideră începutul reacției ($t=0$). În funcție de viteza de reacție se preiau din amestecul de reacție din timp în timp probe de

un anumit volum, pentru analiza chimică sau fizică. Volumul probei depinde de metoda de analiză folosită și variază între 5–10 ml, în cazul analizelor chimice, la 1–2 ml la analiza prin metode optice (spectrografie I. R., U. V., fotocolorimetrie, refractometrie, etc.) sau electrice (polarografie, conductometrie, etc.) și 1–10 µl în cazul analizei cromatografice.

La fel ca și la studiul reacțiilor în fază gazoasă, se realizează în ultimul timp și pentru studiul reacțiilor în soluție în măsură crescîndă cuve speciale, termostatate, pentru urmărirea directă a proceselor chimice în aparatura de analiză fizico-chimică, prin înregistrarea variației unei anumite proprietăți fizice. Procedeul prezintă avantajul că permite o urmărire continuă a procesului în timp (ceea ce în cazul preluării intermitente a probelor pentru analiză nu este posibil și constitue un dezavantaj mare al metodelor statice respective, indiferent în ce fază are loc reacția, deoarece nu permite punerea în evidență a anumitor salturi posibile în procesele chimice).

În schimb metoda analizei intermitente a unor probe luate din timp în timp, prezintă avantajul că se poate cunoaște compoziția exactă la un moment dat a sistemului, ceea ce nu este posibil în cazul metodelor cu înregistrare continuă, unde deobicei se urmărește doar variația unei proprietăți fizice globale a sistemului, sau a unei proprietăți, caracteristice unui singur component, (de exemplu o anumită bandă de absorbție în I. R. sau U. V.) obținînd astfel doar informații globale privind viteza de desfășurare a procesului. Același lucru este valabil și în cazul utilizării variației presiunii sistemului pentru urmărirea unui proces chimic în fază gazoasă.

Mai mult chiar, în cazul unor reacții mai complicate, folosirea exclusivă a unei metode bazată pe variația unei anumite proprietăți generale a sistemului, de exemplu a creșterii presiunii, fără o analiză a amestecului de reacție poate conduce la rezultate și concluzii eronate.

Astfel de exemplu, dacă se pune problema studiului reacției de descompunere termică a metanului, se poate admite că la temperaturi nu prea înalte reacția decurge printr-un șir de procese în lanț de dehidrogenare succesivă, redate prin schema globală :

$$
\begin{aligned}
{}_2CH_4 &\rightarrow C_2H_6 + H_2 \qquad \Delta n = 0 \\
C_2H_6 &\rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad \Delta n = 1 \\
C_2H_4 &\rightarrow C_2H_2 + H_2 \qquad \Delta n = 1 \\
C_2H_2 &\rightarrow {}_2C + H_2 \qquad \Delta n = 0
\end{aligned}
\qquad (II-1)
$$

După cum se observă, prima și ultima treaptă din acest șir de reacție de dehidrogenare decurg în faza gazoasă fără variația numărului de moli, (carbonul rezultînd sub formă solidă) astfel că urmărirea numai a variației presiunii, implicit va conduce la rezultate eronate, după cum a fost demonstrat experimental de către I. A. Schneider [2].

În cazul reacțiilor chimice în fază lichidă care se desfășoară cu variația numărului de moli (în special în cazul reacțiilor de polimerizare) se pot folosi „metode dilatometrice" de urmărire a variației volumului la presiune constantă. O condiție esențială pentru aplicarea metodei este menținerea strict constantă a temperaturii pentru a nu avea erori datorită dilatării termice a lichidelor sau soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Există numeroase propuneri în literatura de specialitate, dar în principiu un dilatometru constă dintr-un vas obișnuit, din sticlă sau alt material, la care se găsește atașat un tub capilar foarte fin, precizia metodei depinzînd direct de mărimea și calibrarea capilarei. Deplasarea nivelului de lichid în tubul capilar este urmărită cu ajutorul unui catetometru de precizie, care permite citirea unei deplasări de ordinul 0,01 mm.

Se cunosc în prezent prea puține studii cinetice în fază solidă, pentru a putea vorbi de o aparatură specifică acestei faze.

Un caz aparte îl constituie reacțiile de descompunere a solidelor însoțite de degajări de gaze sau reacțiile de oxidare, nitrurare etc. a solidelor, în special a metalelor.

Pentru studiul acestor reacții în condiții statice se pot folosi în principiu două metode. Metodele volumetrice, care urmăresc variația presiunii datorită degajării sau fixării chimice a diferitelor gaze, și metode gravimetrice, în care se determină variația greutății probei solide în timpul desfășurării procesului chimic. Și într-un caz și în celălalt, pentru a putea face afirmații precise privind mecanismul de desfășurare a procesului chimic, este recomandată o analiză concomitentă mai ales a produșilor gazoși de reacție. În multe cazuri se indică și analiza fazei solide, atît din punct de vedere chimic, cît și în privința aspectului superficial al acesteia.

Ar depăși cu mult scopul urmărit, dacă s-ar insista asupra unei descrieri mai amănunțite a diferitelor metode și aparaturi propuse pentru studiul acestor reacții în sistemul solid-gaz.

Metodele respective sînt de asemenea utilizate pentru studii cinetice a reacțiilor catalitice eterogene, în condiții termice dinamice, iar cîteva aspecte caracteristice ale aparaturii vor fi discutate la capitolele respective.

II.–3. Metode utilizate pentru studiul cinetic al reacțiilor chimice în condiții dinamice

În cazul studiilor cinetice în fază gazoasă prin metoda dinamică, aparatura utilizată se compune din următoarele părți componente principale:

Rezervoare cu reactanți (R) din care cu ajutorul unor ventile cu ac (*V*) se admit reactanții la debite constante, măsurate cu ajutorul unor debimetre cu capilară (*D*), într-o cameră de amestecare (*CA*), de aici în reactorul propriu-zis (*V.R*) și apoi în vase de adsorbție (scrubbere) a produșilor solubili, sau în vase de condensare a produșilor condensabili (*VC*) și în continuare eventual în vase de depozitare a produșilor gazoși necondensabili (*V.D.*) La intrarea și ieșirea din reactor sînt prevăzute manometre (*M*) pentru stabilirea presiunii medii din reactor.

O schemă de principiu a aparaturii utilizată pentru studii cinetice în fază gazoasă după metoda dinamică este reprezentată în figura II-5.

În cazul cînd se studiază reacția în fază gazoasă a unor substanțe lichide la temperatură obișnuită, rezervorul de reactant gazos se înlocuiește cu o baie încălzită, în care se introduce vasul cu reactantul lichid. În funcție de temperatura băii se asigură o anumită presiune de vapori a reactantului. Pentru preve-

Scanned with OKEN Scanner

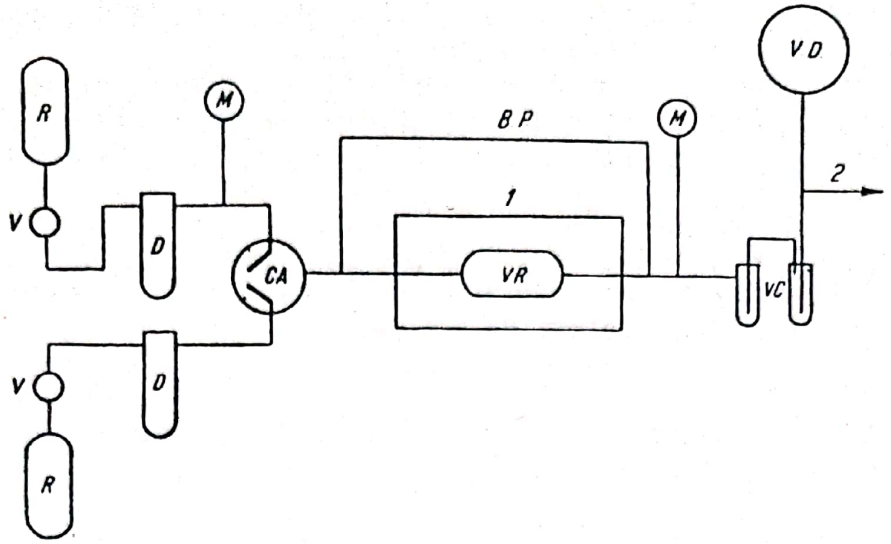


Fig. II-5. Aparatura pentru studiul reacţiilor gazoase în condiţii dinamice: *1* — cuptor; *2* — la analiză.

nirea condensării reactantului, conductele sînt preîncălzite prin înfăşurare cu rezistenţe electrice, care asigură o temperatură mai mare decît temperatura de condensare a reactantului. Uneori reactanţii lichizi sau chiar iniţiatorii, sînt antrenaţi fie cu gaze inerte, fie de unul din reactanţii gazoşi. Pentru a putea stabili concentraţia compusului antrenat, reactantul este dirijat şi printr-o conductă exterioară de ocolire (*B.P.*), pentru a se putea efectua analiza conţinutului de reactant sau iniţiator antrenat. Vasele de condensare de obicei sînt răcite, fie cu gheaţă carbonică, fie cu azot lichid, în timp ce vasele de absorbţie a produşilor solubili cu apă de robinet.

Pentru analiza produşilor de reacţie se folosesc, sau cromatografia de gaze, sau alte metode de analiză chimică sau fizico-chimică, preferîndu-se totuşi cromatografia de gaze, ca o metodă rapidă şi precisă, care necesită cantităţi mici de probe.

Timpul de reacţie este funcţie de volumul reactorului aflat la temperatura de reacţie şi de debitul amestecului reactant. Din această cauză debitmetrele constituie unul din elementele de bază a aparaturii dinamice. În general se utilizează debitmetre cu tub capilar, care se etalonează cu însăşi gazele amestecului reactant.

De asemenea se acordă o atenţie deosebită repartiţiei temperaturii de-a lungul reactorului, care poate fi serios influenţată de curgerea gazelor, admise de obicei de la temperaturi mult mai joase decît temperatura reactorului, chiar şi atunci cînd se asigură o preîncălzire a lor.

În cazul cînd se urmăreşte reacţia la altă presiune decît presiunea atmosferică, aparatura este prevăzută suplimentar cu o instalaţie de vid sau cu compresoare, pentru realizarea unor presiuni diferite de presiunea atmosferică.

Forma obişnuită a reactorului este cea reprezentată în fig. II-2. Acesta poate fi sau nu umplut, pentru a se realiza un anumit raport S/V al reactorului. În literatura de specialitate se recomandă şi alte reactoare pentru studiul reacţiilor chimice în fază gazoasă în condiţii dinamice. Obişnuit reactoarele sînt constru-

Scanned with OKEN Scanner

ite din sticlă sau cuarț (pentru reacții la temperaturi deasupra 500°), dar se utilizează și reactoare metalice sau diu porțelan.

Adesea reactoarele din sticlă sau cuarț sînt în prealabil tratate cu soluții de HF, KBr sau tetraborat de potasiu pentru a bloca anumite centre active ale suprafeței și a preveni prin aceasta desfășurarea parțial eterogenă a procesului chimic.

Pentru studiul reacțiilor dintre lichide sau în soluție în condiții dinamice, în principiu se folosește aceeași aparatură, cu singura deosebire că reactorul este prevăzut suplimentar cu o manta prin care circulă de la un termostat, lichidul de încălzire la temperatura de reacție.

II.3.1. Discuție comparativă a metodelor statice și dinamice de studiu a reacțiilor chimice

În cele ce urmează se va insista mai puțin asupra avantajelor celor două metode folosite în studii cinetice și mai mult asupra dezavantajelor și limitelor de utilizare, care condiționează adeseori folosirea numai a uneia din cele două metode.

O primă problemă care se naște la utilizarea metodei statice este legată de timpul necesar ca reactanții să umple reactorul și să ajungă eventual la temperatura de reacție; în schimb nu vor interveni perturbări mai serioase ale distribuției inițiale a temperaturii de-a lungul reactorului.

Din cauza acestui „timp de umplere" a reactorului, care practic este de ordinul sec., precizia determinării presiunii inițiale și a măsurătorilor de viteză inițială trebuie privite cu o oarecare precauție, chiar dacă se procedează la o extrapolare. Din aceeași cauză metoda statică nu poate fi folosită pentru studiul unor reacții chimice mai rapide, în schimb se obține într-o singură experiență întreaga curbă cinetică de transformare chimică.

În afară de „timpul de umplere" în cazul studiilor cinetice statice trebuie acordată o atenție mărită „spațiului mort" al reactorului și adesea sînt necesare corecții pentru a obține rezultate exacte.

În cazul unor reacții adiabatice, erorile de măsurare datorită existenței unui gradient termic, vor fi cu atît mai importante, cu cît diametrul vasului este mai mare. De asemenea este suficient de greu, în cazul unor reacții parțial eterogene, de a separa influențele celor două procese care au loc concomitent.

Problema „timpului de umplere" nu intervine în sistemul dinamic, în schimb pot apare serioase perturbări ale distribuției normale a temperaturii datorită admisiei continue a gazelor mai reci, ceea ce impune o urmărire atentă a temperaturii de-a lungul reactorului. Aceeași problemă apare și în cazul unor reacții adiabatice.

De asemenea problema spațiului mort nu se pune cu același accent în cazul sistemului dinamic, care se poate utiliza și pentru studiul unor reacții mai rapide, prin mărirea debitului de admisie.

În schimb printr-o singură determinare se obține un singur punct al unei curbe cinetice. De asemenea poate varia de la determinare la determinare presiunea medie din reactor, datorită variației debitului de curgere, ceea ce pe lîngă necesitatea efectuării unor corecții, poate pune și problema influenței presiunii asupra vitezei de reacție. Din aceeași cauză se va modifica curba de dis-

Scanned with OKEN Scanner

tribuție a temperaturii de-alungul reactorului, existînd întotdeauna un gradient de temperatură mai mult sau mai puțin pronunțat în cazul sistemului dinamic.

Din cele prezentate rezultă că la orice studiu cinetic se impune în prealabil o examinare a posibilelor avantaje și dezavantaje ale celor două metode, înainte de a alege cea mai potrivită pentru scopul urmărit.

II.4. METODE DE ANALIZĂ A AMESTECULUI DE REACȚIE

Metodele chimice de analiză sînt în măsură crescîndă înlocuite prin metode fizice de analiză, mai rapide și mai precise, dintre care în ultimul timp s-a impus mai ales cromatografia de gaze. Dintre celelalte metode des utilizate în studii cinetice, amintim metodele spectroscopice în I. R. și U. V., spectroscopie de masă, calorimetrie și mai ales analiza termică diferențială, apoi refractometria, interferometria ș.a.

Cu ajutorul acestor metode nu se pot însă studia produșii intermediari instabili și mai ales atomii și radicalii liberi, care joacă un rol major în multe procese chimice.

Din această cauză încă din anul 1929 a fost dezvoltată de către Paneth [3] o primă metodă de analiză a radicalilor, cunoscută sub denumirea de „metoda oglinzilor". Ulterior Hinshelwood și colaboratorii [4] au desvoltat metoda de captură a radicalilor cu NO, metoda cea mai des folosită înaintea dezvoltării tehnicei RES, care în prezent este practic exclusiv utilizată pentru studiul atomilor și radicalilor.

Fără a intra în prea multe amănunte se vor descrie în cele ce urmează cele două metode de analiză principale utilizate în studii cinetice. Cromatografia de gaze pentru analiza substanțelor chimice stabile și metoda RES pentru studiul atomilor și radicalilor, adică a produșilor intermediari instabili.

II.4.a. Cromatografia de gaze

În ultimii ani cromatografia de gaze a luat o amploare deosebită și există o serie de tratate dedicate teoriei și tehnicii experimentale. În cadrul acestei prezentări ne vom opri doar asupra principiilor de bază, recomandînd celor interesați literatura de specialitate [5].

O diagramă schematică a unui cromatograf de gaze este redată în figura alăturată (fig. II-6) și cuprinde următoarele părți principale: rezervorul cu gazul purtător (*RG*) de la care acesta este admis prin intermediul unor ventile speciale (*V*) printr-un debitmetru cu manometru (*D.M.*) în camera de referință (*C. R.*) a detectorului (*D*) și prin blocul de introducere a probei, fie gazoase (ventil pentru proba gazoasă — *V. P. G.*), fie lichide (bloc de injectare — *B. I.*) în coloana cromatografică (*C. C.*), de unde iese în cea de a doua cameră a detectorului (camera de analiză — *C. A.*) și eventual într-un dispozitiv de colectare a probelor. Totul se află într-un cuptor care funcționează fie izoterm la temperatura de separare cromatografică a coloanei, fie că este încălzit după un anumit program de creștere a temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

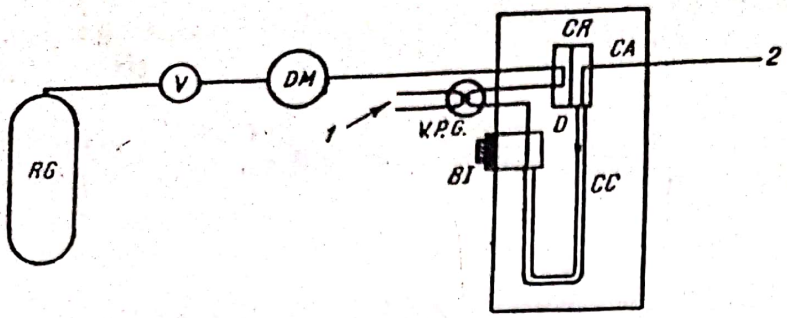


Fig. II-6. Schema unui cromatograf de gaze :
1 — de la reactor; 2 — eventual colectarea probelor.

În calitate de gaze purtătoare se utilizează hidrogen, azot, heliu sau argon, care sînt uscate în prealabil prin trecere printr-o coloană cu site moleculare.

Coloanele cromatografice sînt confecționate din sticlă, cupru sau oțel inoxidabil și în general sub formă de *U* sau de spirală, în ultimul caz fiind mai dificilă umplerea lor. Materialul utilizat pentru umplerea coloanelor se alege în funcție de problema de separare, în principiu făcîndu-se deosebirea între cromatografia gaz-solid folosită în analiza gazelor permanente, la care materialul are proprietăți adsorbante ca de exemplu : cărbunele activ, silicagelul, alumină sau stitele moleculare de 5Å sau 13 X și cromatografia gaz-lichid, la care un suport solid inert (kieselguhr, cărămidă refractară, etc.) este impregnat cu 5—30% fază staționară, de obicei un lichid sau solid cu proprietăți absorbante.

Detectorul constituie piesa cheie a cromatografului de gaze, de tipul și construcția lui depinzînd precizia și sensibilitatea metodei. Există multe tipuri de detectoare, cele mai des utilizate fiind catarometrul sau detectorul cu celule de conductibilitate termică, detectorul cu flacăra de ionizare și balanța de densitate pentru gaze. Semnalul detectorului este amplificat și înregistrat cu un înregistrator potențiometric.

Depinzînd de construcție și de condițiile de lucru, sensibilitatea catarometrului și a balanței de densitate este de 1 μ mol cu o precizie de 1%, cea a detectorului cu flacără de ionizare de 10^{-2}—10^{-3} μ moli.

Identificarea produșilor în cromatografie se bazează pe timpul de eluție din coloana cromatografică a compusului respectiv, impunîndu-se de multe ori însă și o etalonare prealabilă.

Dificultatea experimentală cea mai mare în aplicarea metodei constă în găsirea coloanei cromatografice care oferă condițiile de separare optime pentru produșii studiului cinetic în cauză.

II.4.b. Rezonanța paramagnetică electronică sau rezonanța electronică de spin (metoda RPE respectiv RES)

Particulele care posedă electroni neîmperecheați (atomi și radicali liberi) prezintă fenomenul de paramagnetism, proprietate care este utilizată în metoda de rezonanță paramagnetică electronică pentru a pune în evidență aceste specii.

În spectrometria RES proba este introdusă într-un cîmp magnetic în care diferitele particule cu electroni neîmperecheați prezintă la o anumită intensitate a cîmpului fenomenul de rezonanță paramagnetică, dînd un semnal a cărui structură hiperfină este legată de configurația radicalului respectiv. Valoarea cîmpului magnetic de rezonanță și structura hiperfină a semnalului RES ser-

Scanned with OKEN Scanner

vesc la identificarea radicalului, iar mărimea semnalului este legată de concentrația acestuia și după o prealabilă etalonare poate fi folosită în acest scop.

De obicei identificarea radicalilor implică captarea și înghețarea lor într-o matrice, formată dintr-un corp solid (de exemplu tipuri de sticle speciale) și înregistrarea spectrului RES obținut în urma introducerii matricei în cavitatea magnetului.

O a doua metodă prevede utilizarea condițiilor dinamice de studiu a reacțiilor chimice cu viteze de curgere mari, reactorul fiind amplasat în imediata apropiere a magnetului spectrometrului RES. Urmărind concentrația radicalilor în funcție de distanța dintre reactor și cavitatea magnetică a spectrometrului, prin extrapolare se poate aprecia concentrația radicalilor în reactor, metodă utilizată mai ales de A. B. Nalbandian și colaboratori [6].

În cazul reacțiilor în faza lichidă sau în soluție, reactorul poate fi amplasat direct în cavitatea magnetului.

II,5. METODE FOLOSITE ÎN STUDIUL REACȚIILOR SOLID-GAZ

În acest capitol vom insista mai ales asupra metodei utilizate în studiul reacțiilor solid-gaz necatalitice, care în principiu pot fi de două tipuri diferite. Fie reacții de descompunere solid-gaz

$$A_s \rightarrow B_s + C_g \qquad (II-1)$$

ca de exemplu reacțiile de descompunere a unor minereuri, oxizi metalici, săruri solvatate, complecși anorganici sau a unor polimeri, reacții care în funcție de structura reactantului și temperatura de lucru pot decurge în mai multe trepte, fie reacții de adiție a unor substanțe gazoase la solide

$$A_s + C_g \rightarrow B_s \qquad (II-2)$$

ca de exemplu reacțiile de oxidare a metalelor. Aceste ultime reacții sînt precedate de chemosorbția gazului pe suprafața solidului, proces de obicei mai rapid decît reacția chimică de oxidare care urmează.

Indiferent de tipul reacției solid-gaz, pe lîngă procesul chimic propriu zis, pot interveni fenomene de transport, în special de difuzie și de transmisie a căldurii prin solid, care influențează serios cinetica procesului chimic propriu-zis, după cum se va arăta în alte capitole.

Considerînd reacția solid-gaz, observăm că în principiu putem folosi două tipuri de metode, fie metode gravimetrice care urmăresc variația în timp a greutății substanței solide, supusă transformării chimice, fie metode legate de modificările intervenite în sistemul gazos și care pot fi sau metode manometrice, dacă se lucrează în sistem static, sau metode bazate pe analiza cromatografică înainte și după reactor, dacă se lucrează în sistem dinamic.

Ținînd seama că majoritatea reacțiilor solid-gaz, decurg în funcție de temperatura de lucru în mai multe trepte, ca de exemplu reacția de deshidratare a oxalatului de calciu monohidrat.

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \xrightarrow{200^\circ} CaC_2O_4 \xrightarrow{500^\circ} CaCO_3 \xrightarrow{950^\circ} CaO \qquad (II-3)$$

Scanned with OKEN Scanner

se preferă în ultimul timp pentru studiul acestor reacții metode termice dinamice neizoterme) în locul celor izoterme, deoarece ele permit o punere în evidență a diferitelor trepte de transformare.

Asupra acestui aspect al problemei vom reveni într-un capitol aparte consacrat studiilor cinetice termogravimetrice.

II-5.a. Metode gravimetrice de studiu al reacțiilor solid-gaz

Înainte de a trece la descrierea cîtorva tipuri de balanțe utilizate în studiul cinetic al reacțiilor solid-gaz, se vor face unele considerații generale privind cinetica formală a acestor reacții.

Referindu-ne la reacția de descompunere (II – 1), observăm că viteza de reacție este dată de expresia :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k c_A \qquad (II-4)$$

Notînd pierderea în greutate la sfîrșitul unei trepte de transformare cu W_∞, iar cea la un moment dat cu W_t, ecuația de viteză poate fi exprimată în termeni de greutate variabilă a probei solide după cum urmează :

$$\frac{dW_t}{dt} = k W_r^n \qquad (II-5)$$

unde $W_r = W_\infty - W_t$, reprezintă fracțiunea din greutatea solidului A, prezentă la un moment dat al procesului, care intervine în treapta de transformare respectivă. Relația (II – 5) reprezintă ecuația cinetică de bază folosită în studii gravimetrice.

Observăm deci că urmărind variația în greutate a solidului care participă la reacția solid-gaz, putem formula ecuația de viteză și să evaluăm mărimile cinetice caracteristice procesului.

Pentru formularea mecanismului de reacție în general nu este suficientă doar urmărirea variației greutății probei solidului, decît în cazul unor reacții foarte simple, ci se impune neapărat cel puțin o analiză cromatografică a produșilor gazoși care se degajă, de preferat însă cuplată și cu o analiză a fazei solide. Numai în acest caz se pot face aprecieri asupra mecanismului reacțiilor solid-gaz.

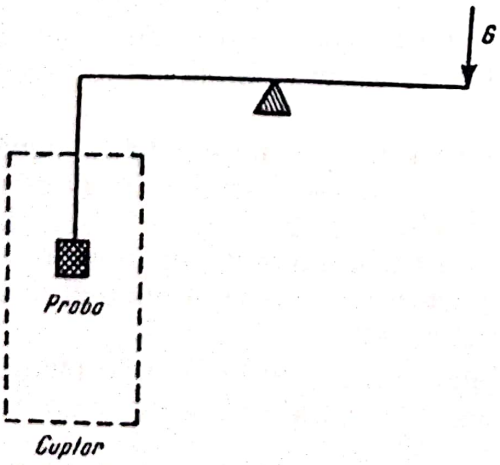


Fig. II-7. Balanță de zero pentru studii gravimetrice.

În ceea ce privește tipul balanțelor utilizate în studii cinetice gravimetrice, acestea pot fi de construcții diferite. Cele mai importante vor fi descrise pe scurt în cele ce urmează :

a. – Balanțe de zero (v. fig. II – 7).

Aparatele comerciale sînt prevăzute suplimentar cu dispozitive de înregistrare a variației greutății probei în timp (curbe TG) și uneori chiar și a derivatei acesteia (curbe

Scanned with OKEN Scanner

DTG). Cuptorul funcţionează fie izoterm, (metode izoterme) fie este încălzit cu o anumită viteză de încălzire (metode termogravimetrice). Dacă instalaţia este etanşată se pot prelua şi probe pentru analiza cromatografică a produşilor gazoşi, respectiv se poate lucra în atmosferă şi la presiune controlată.

b. — Balanţe cu spirală.

La acest tip de balanţe se urmăreşte extinderea unei spirale de care atîrnă proba, în funcţie de greutatea variabilă a acesteia.

Precizia aparaturii depinde de sensibilitatea spiralei de care este atîrnată proba solidă şi de precizia aparaturii folosite pentru urmărirea extinderii spiralei.

Pe lîngă balanţele comerciale, se utilizează în laboratoare de cercetare adesea aşa numita balanţă cu spirală de cuarţ, de construcţia celei prezentate schematic în figura II-8.

Cuplînd variaţia greutăţii probei solide (*P*) cu analiza cromatografică a produşilor gazoşi (în fig.II-8 s-au prevăzut ştuţuri pentru admisia de gaz purtător şi eliminarea acestuia într-c coloană cromatografică) balanţa cu spirală de cuarţ permite o cercetare riguroasă a proceselor chimice care au loc.

Uneori spirala de cuarţ, a cărei construcţie prezintă anumite dificultăţi, este înlocuită cu spirale metalice.

Totuşi în acest ultim caz pot interveni reacţii nedorite între produşii gazoşi şi materialul spiralei, ducînd la o modificare puţin controlabilă a sensibilităţii acesteia.

Utilizarea balanţei cu spirală implică o prealabilă etalonare a elongaţiei spiralei cu greutăţi etalon, construindu-se pentru fiecare spirală în parte curbe de etalonare greutate-elongaţia spiralei. Pentru citirea elongaţiei, obişnuit se folosesc catetometre de înaltă precizie.

c. — Balanţe cu fir de cuarţ.

Schema de principiu a unei balanţe cu fir de cuarţ este prezentată în figura II—9.

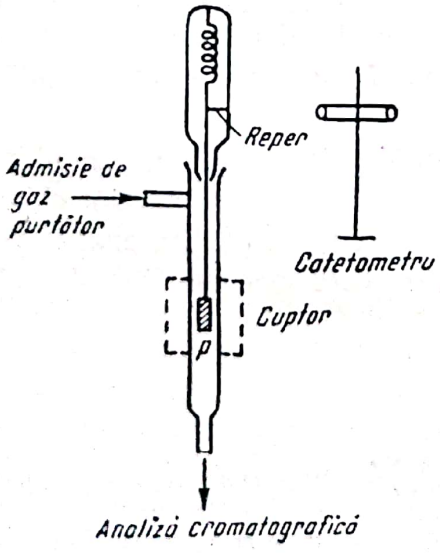


Fig. II-8. Balanţă cu spirală.

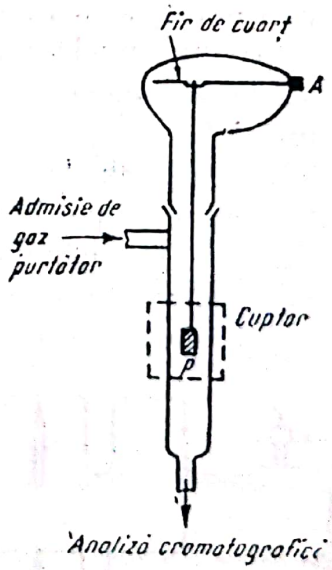


Fig. II-9. Balanţă cu fir de cuarţ. (*P* — proba, *A* — capătul încastrat al firului de cuarţ).

Scanned with OKEN Scanner

Firul de cuarț este încastrat în punctul A. Inflecțiunea firului de cuarț, datorită variației greutății probei solide P, este urmărită cu ajutorul unui catetometru. Balanța cu fir de cuarț, a cărei sensibilitate este legată de tipul firului de cuarț, de care atîrnă al doilea fir de cuarț cu proba solidă, depinde în primul rînd de grosimea firului de cuarț încastrat, dar și de lungimea acestuia ; astfel încît există posibilitatea de a construi balanțe cu sensibilitate dorită.

Ca și balanța cu spirală de cuarț, balanța cu fir de cuarț trebuie etalonată în prealabil și poate fi cuplată cu analiza cromatografică a produșilor gazoși. Se cunosc de asemenea balanțe comerciale cu fir încastrat și cu înregistrarea automată a inflecțiunii firului.

II.5.b. Metode bazate pe variația presiunii datorită modificării conținutului în componenți gazoși

Aceste metode, care sînt metode manometrice obișnuite, pot fi utilizate numai pentru studii în sisteme închise (statice).

Se pot imagina diferite dispozitive pentru urmărirea proceselor chimice solid-gaz prin metode manometrice, iar în cele ce urmează ne mărginim la descrierea unei metode elaborate de I. C. McNeill [7] pentru studiul degradării termice a polimerilor, numită de autor „analiză termică de volatilizare". Este vorba de o metodă manometrică diferențială la care se măsoară diferențial presiunea produșilor volatil degajați, înainte și după reținere în trape răcite cu azot lichid. Metoda prezintă avantajul că permite și o analiză a produșilor volatili reținuți în trapele răcite, care sînt trecute prin volatilizare și răcire în receptorul de probă.

Autorul recomandă utilizarea metodei termice-dinamice, totuși se pot efectua și studii izoterme cu aparatura propusă de McNeill. În conformitate cu principiul metodei, care este reprezentată în figura II-10 se înregistrează curbe cinetice diferențiale, care redau viteza de degajare a produșilor volatili. Un dezavantaj al metodei îl constituie faptul că nu se pot efectua studii decît în vid înaintat.

În ultimul timp s-au dezvoltat și alte metode pentru studiul reacțiilor solid-gaz, dintre care unele pot fi utilizate și pentru urmărirea proceselor chimice în faza solidă, ca de exemplu analiza termică diferențială (ATD), analiza termică de dilatare, analiza electrotermică, ș.a. dintre care mai ales metoda ATD își găsește o aplicație tot mai largă.

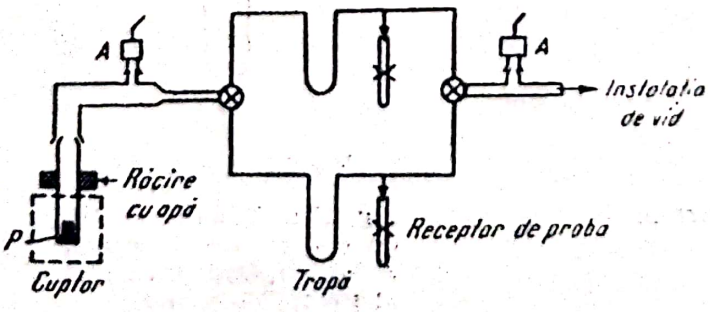


Fig. II-10. Aparatura de termovolatilizare :
P — proba solidă (polimerul), A — capete de măsurare ale vacuummetrului.

Scanned with OKEN Scanner

II.5.c. Metoda A.T.D.

Principiul metodei ATD, se bazează pe măsurarea diferenței de temperatură dintre proba supusă transformării chimice și un material de referință inert, în condiții de reacție termic dinamice, recomandîndu-se utilizarea unei viteze de încălzire constante.

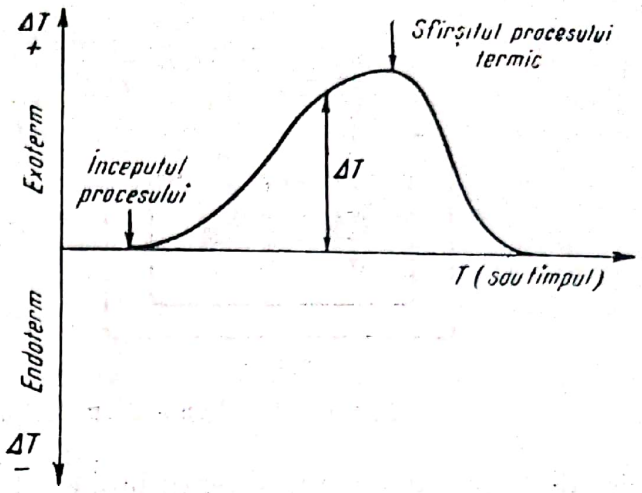


Fig. II-11. Termogramă ATD.

În timpul încălzirii se va înregistra datorită degajării căldurii de reacție în proba solidă supusă studiului o diferență de temperatură în raport cu temperatura materialului de referință, încălzit cu aceeași viteză de încălzire, obținîndu-se o termogramă de tipul celei prezentate în figura II-11. Odată terminată reacția chimică, temperatura probei va reveni la temperatura cuptorului, datorită degajării spre mediul înconjurător a căldurii înmagazinate în timpul procesului.

Termograme asemănătoare se obțin însă și în cazul unor procese pur fizice ca topire, transformări de fază, etc., ceea ce îngreunează mult interpretarea curbelor termoanalitice și impune efectuarea unor analize suplimentare pentru a putea face deosebirea între procese pur fizice și procese chimice. Din această cauză adesea se cuplează pentru studiul reacțiilor solid-gaz metoda ATD cu metoda termogravimetrică, deoarece transformările chimice în sistemul solid-gaz vor fi întotdeauna însoțite de variații ale greutății probei solide. În schimb la reacțiile în fază solidă nu variază greutatea probei în timpul transformării chimice, astfel că se impune neapărat o analiză a acesteia pentru a putea deosebi reacții chimice de procese fizice.

Presupunînd că există o legătură între diferența dintre temperatura probei și a materialului de referință, ΔT, și gradul de transformare chimică, se cunosc diferite încercări pentru interpretarea cinetică a termogramelor ATD[8], asupra cărora nu vom insista în acest cadru.

Problema efectelor fizice, mai ales a fenomenelor de transport (difuzia și transmisia căldurii), joacă în ATD un rol și mai important decît în cazul termogravimetriei, astfel că orice studiu cinetic impune o verificare prealabilă a influenței factorilor fizici, urmărindu-se influența atmosferei, a granulației și formei solidului, a formei creuzetului, etc.

Există foarte multe aparate ATD în comerț. În fig. II-12 se prezintă schema de principiu a unei astfel de instalații, care cuprinde un bloc calorimetric metalic comun, (*B*), prevăzut cu orificii pentru proba solidă (*P*), materialul inert de referință (*R*) și pentru termocuplul care măsoară temperatura blocului (*T*). Blocul metalic este plasat într-un cuptor care poate fi încălzit cu o anumită viteză de încălzire, reglabilă de obicei în limitele de 0,5—25 °C/min. Semnalul

Scanned with OKEN Scanner

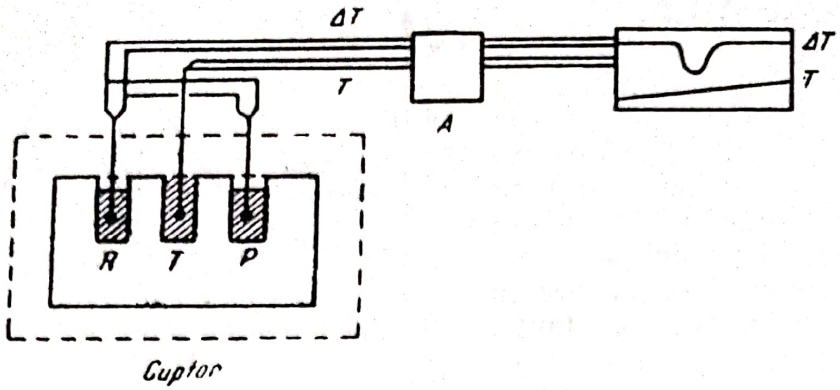


Fig. II-12. Schema de principiu a unui aparat ATD.

dat de termocuplele introduse în proba solidă și de referință, legate în opoziție, adică diferența de temperatură ΔT, este amplificată de un amplificator (A) și înregistrată la un înregistrator $X-Y$ în funcție de temperatura T a blocului.

II.6. METODE EXPERIMENTALE PENTRU STUDIUL REACȚIILOR RAPIDE

De la început se pune întrebarea „ce este o reacție rapidă" ? Credem că cel mai corect răspuns este acela care arată că o reacție rapidă este un proces chimic, a cărui desfășurare nu poate fi urmărită cu ajutorul metodelor experimentale obișnuite. În general reacții rapide vor avea loc atunci cînd interacționează particule active, respectiv atomi sau radicali în fază gazoasă și ioni în cazul reacțiilor în soluție.

Indiferent de mediul de agregare în care are loc procesul chimic, orice metodă de studiu a reacțiilor rapide trebuie să țină seama de doi factori. În primul rînd reacția trebuie inițiată omogen, într-un timp scurt în comparație cu timpul de înjumătățire al procesului chimic respectiv (amestecarea obișnuită a reactanților necesită un timp mult prea mare și nu poate fi aplicată la studiul acestor procese). În al doilea rînd, reacția trebuie urmărită printr-un dispozitiv de înregistrare a anumitor parametri variabili ai sistemului la timpi cunoscuți după inițiere.

Pentru studiul acestor procese rapide se aplică în prezent două grupe de metode principial diferite.

1. — Așa-numitele „metode de perturbație", implică o deranjare momentană a unui sistem aflat în echilibru, care este apoi imediat urmată de o revenire, într-un timp foarte scurt, care se urmărește nemijlocit. Printre aceste metode se enumeră fotoliza cu „fulger" aplicabilă reacțiilor care pot fi inițiate de raze luminoase, elaborată de Norrish și Porter [9] pentru procese în fază gazoasă și adaptată de Porter și Windsor [10] și pentru studiul reacțiilor în soluție ; radioliza prin impuls, la care în locul luminii, se folosesc pentru perturbare raze ionizante, aplicată mai mult pentru studiul reacțiilor în soluție, metoda undelor de șoc, utilizată mai ales pentru studiul reacțiilor în fază gazoasă, diferitele metode de relaxare [11] ș.a.

Scanned with OKEN Scanner

2. — A doua grupă de metode cuprinde așa numitele metode „competitive", la care sistemul este perturbat prin anumite procese fizice (adesea de natură periodică) care concurează cu reacția chimică propriu-zisă. Printre aceste metode se numără metoda de fluorescență, unele metode electrochimice, metode de curgere stopată și a razelor moleculare.

O tratare amănunțită a acestor metode de studii al reacțiilor rapide, depășește cu mult scopul urmărit, iar în cele ce urmează se vor descrie pe scurt schemele de funcționare a cîtorva din aceste metode, mai răspîndite în prezent.

II.6.a. **Fotoliza cu fulger și radioliza prin impuls**

Schema de principiu a fotolizei cu fulger este redată în fig. II-13. Amestecul de reacție este introdus într-un vas de reacție din cuarț (*R*) cu plăci optice și plan paralele la cele două capete, fiind excitat printr-un fulger luminos produs de o lampă de mare intensitate (lampă de fotoliză).

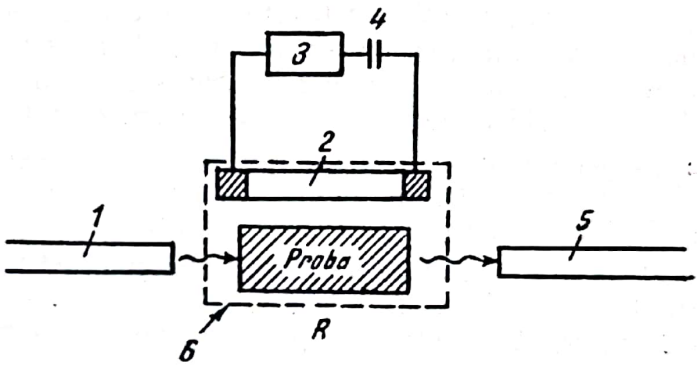


Fig. II-13. Schema aparaturii folosite pentru fotoliza cu fulger.

1 — sursă de lumină pentru analiză; *2* — lampă de fotoliză; *3* — declanșator; *4* — condensator; *5* — spectrograf; *6* — reflector vopsit cu Mg.

Transformarea chimică este urmărită obișnuit pe cale spectroscopică, la intervale de timp diferite după excitarea fotochimică. Dacă se poate stabili o anumită lungime de undă caracteristică, studiul cinetic poate fi efectuat cu ajutorul unui monocromator. Metoda radiolizei prin impulsuri folosește același principiu, cu singura deosebire, că perturbarea amestecului reactant este realizată cu ajutorul unei radiații ionizante — un impuls de electroni produs de un accelerator linear (mai rar raze X). Prima metodă este mai curînd aplicată pentru studiul reacțiilor rapide în fază gazoasă, ultima pentru studiul reacțiilor rapide în soluție.

II.6.b. **Metoda undelor de șoc**

În principiu schema unui tub de șoc este foarte simplă. Un tub metalic sau de sticlă cu suprafața interioară foarte lustruită, cu un diametru de 10—20 cm, și o lungime de aproximativ 6 m, este împărțit cu ajutorul unei membrane din celofan sau din folie de aluminiu în două compartimente. Primul compartiment, care ocupă aproximativ 1/3 din lungimea totală a tubului, este compartimentul de înaltă presiune care conține gazul de propulsie, cel de al doilea conține amestecul reactant la presiune joasă, obișnuit diluat în proporție de pînă la 90% cu argon. Experiența este pornită prin înțeparea diafragmei cu un ac

Scanned with OKEN Scanner

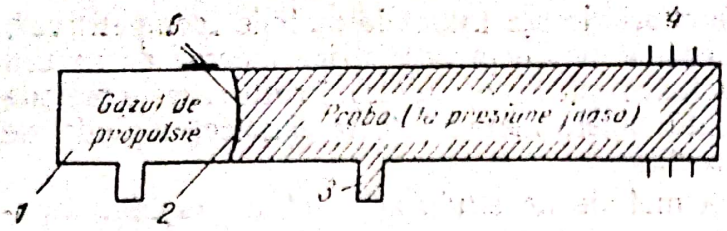


Fig. II-14. Aparatură pentru producerea „undelor de șoc": 1 — regiune de presiune înaltă; 2 — diafragmă; 3 — admisie, evacuare probe; 4 — punct de observație; 5 — ac de perforație.

ascuțit. Se naște o undă de șoc care se propagă rapid prin regiunea de presiune joasă spre capătul tubului. Aici sînt prevăzute puncte de măsurare, observație, pentru urmărirea modificărilor în proprietățile amestecului prin care se propagă unda, astfel ca să permită o caracterizare cinetică a procesului chimic ce are loc (v. fig. II-14).

Unda de șoc care se produce la înțeparea diafragmei se propagă sub forma unui „dop" de înaltă presiune ca un piston prin amestecul reactant, iar datorită comprimării adiabatice are loc o însemnată creștere a temperaturii, provocîndu-se în zona de trecere a undei de șoc importante transformări chimice. Cele mai mari dificultăți sînt legate de detectarea acestor transformări, apelîndu-se de obicei la metode spectrografice. De asemenea există serioase probleme în aprecierea exactă a temperaturii, presiunii și a lățimii zonei de reacție, urmărindu-se de obicei legarea acestor mărimi de viteza de deplasare a undei de șoc.

În general interpretarea teoretică a fenomenului și evaluarea parametrilor cinetici este destul de dificilă, recomandîndu-se din această cauză celor interesați abordarea literaturii de specialitate [12].

O variantă a tubului de șoc cu piston a fost utilizată de Jos [13] pentru studiul cinetic al exploziilor. Același dispozitiv a fost folosit de Markevici [14] pentru studiul cracării metanului și a altor hidrocarburi în fază gazoasă.

II.6.c. Metode de relaxare

Un al doilea grup mare de metode utilizate în studiul reacțiilor rapide, mai ales în soluție, este cunoscut sub denumirea de metode de relaxare, concepute de Eigen și colaboratorii [15].

Metodele se bazează pe măsurarea așa numitului timp de relaxare τ_x, adică a timpului necesar pentru revenirea unui sistem aflat inițial în echilibru, după ce a fost perturbat „instantaneu" printr-un impuls exterior oarecare de înaltă intensitate. De preferință modificările chimice în sistem sînt urmărite pe cale spectrografică, oscilografică sau cu ajutorul unei alte metode de înregistrare foarte rapidă.

O curbă cinetică tipică de relaxare, obținută la un oscilograf care înregistrează curentul unui fotomultiplicator folosit pentru urmărirea modificărilor chimice în lumină monocromatică, este redată în figura II-15.

Considerînd de exemplu echilibrul:

$$A \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B+C \qquad (II-6)$$

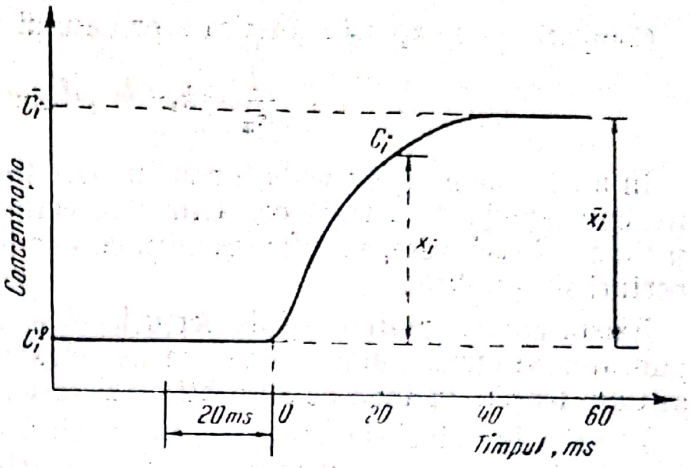


Fig. II-15. Curbă cinetică de relaxare :
$\bar{c}_i$, c_i^0 – concentrațiile de echilibru inițial și final.

ecuația de viteză pentru procesul de relaxare, adică de revenire în urma unui șoc energetic, la o nouă stare de echilibru, poate fi formulată după cum urmează :

$$-\frac{d(\bar{x}_i - x_i)}{dt} = \left(\frac{1}{\tau_x}\right)(\bar{x}_i - x_i)$$

respectiv :

$$\frac{dx_i}{dt} + \frac{1}{\tau_x} x_i = \frac{1}{\tau_x} \bar{x}_i \qquad (II-7)$$

cu condiția ca $(\bar{x}_i - x_i) \ll c_i$.

Ecuația de viteză a procesului chimic (II–6)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B C_C \qquad (II-8)$$

ne permite să formulăm o relație de legătură între timpul de relaxare și constantele de viteză.

În acest scop exprimăm concentrațiile reactanților c_i în funcție de mărimile caracteristice procesului de relaxare, $\bar{c}_i$, x_i și $\bar{x}_i$.

Astfel vom putea formula de exemplu $c_A = c_A^0 + x_A$ și respectiv $c_A^0 = \bar{c}_A - \bar{x}_A$. Condiția de stoichiometrie va conduce la: $x_A = -x_B = -x_C$. În aceste relații indicele zero se referă la vechea, iar cel barat la noua stare de echilibru.

Înlocuind în ecuația de viteză (II–8) se obține :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dx_A}{dt} = k_{-2}(\bar{C}_B - \bar{x}_B + x_B)(\bar{C}_C - \bar{x}_C + x_C) - k_1(\bar{C}_A - \bar{x}_A + x_A)$$

și neglijînd termenii mici $(\bar{x}_i, x_i)$ de ordin superior, rezultă :

$$\frac{dx_A}{dt} = k_{-2}\bar{C}_B\bar{C}_C + k_{-2}(\bar{C}_B + \bar{C}_C)(\bar{x}_A - x_A) - k_1\bar{C}_A + k_1(\bar{x}_A - x_A)$$

Dar $k_{-2}\bar{C}_B\bar{C}_C = k_1\bar{C}_A$ reprezintă condiția noului echilibru instalat în urma șocului energetic, astfel că se poate simplifica :

$$\frac{dx_A}{dt} + \{k_1 + k_{-2}(\bar{C}_B + \bar{C}_C)\}x_A = \{k_1 + k_{-2}(\bar{C}_B + \bar{C}_C)\}\bar{x}_A \qquad (II-9)$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd cu expresia cinetică a procesului de relaxare (II−7) rezultă :

$$\frac{1}{\tau_x} = k_1 + k_{-2}(\bar{C}_B + \bar{C}_C) \qquad (II-10)$$

În mod analog se pot deduce pentru orice tip de reacţie chimică relaţiile dintre constantele de viteză, concentraţiile caracteristice procesului de echilibru şi timpul de relaxare, specific revenirii la o nouă stare de echilibru în urma unei perturbaţii produse.

Există diferite posibilităţi de perturbare a unui echilibru chimic, şi corespunzător se cunosc diferite metode de relaxare, dintre care amintim metoda saltului termic, metoda de absorbţie a ultrasunetului, a frecvenţelor înalte etc.

Înainte de a încheia acest capitol privind metodele de studiu al reacţiilor rapide, şi în care nu s-au prezentat decît foarte pe scurt unele dintre metodele mai des utilizate, se va mai aborda succint şi principiul metodelor de curgere, folosite mai ales pentru studiul reacţiilor rapide în soluţie.

II.6.d. **Metode de curgere** [16]

Principiul metodelor rezultă din figura II−16.

Cele două soluţii cu reactanţi sînt împinse în camera de amestecare 1 menţinînd acelaşi raport al vitezei de deplasare a pistoanelor (depinzînd de stoichiometria reacţiei), curgînd de obicei printr-un tub foarte subţire (pentru a se putea realiza timpuri de contact mici), unde se fac observaţii asupra modificărilor chimice ce au avut loc, la o oarecare distanţă, x, de la camera de amestecare.

Vorbim de „metoda de curgere continuă", dacă se deplasează punctul de observaţie 2 de-a lungul tubului de curgere, menţinînd viteza de curgere constantă, modificîndu-se astfel distanţa x şi deci şi timpul de contact.

Mai des utilizată pentru studiul reacţiilor rapide este „metoda curgerii stopate" în care punctul de observaţie rămîne fix, urmărindu-se variaţia transformărilor chimice la întreruperea bruscă a curgerii reactanţilor.

În încheiere se subliniază încă odată că indiferent de tipul de reacţie, de metoda experimentală utilizată, orice studiu cinetic impune o prealabilă verificare a stoichiometriei şi a caracterului omogen al reacţiei chimice şi a absenţei oricărei influenţe a unor factori fizici, ca de exemplu difuzia, transmisia căldurii, etc.

Numai în acest caz rezultatele experimentale pot fi utilizate nemijlocit pentru evaluarea parametrilor cinetici.

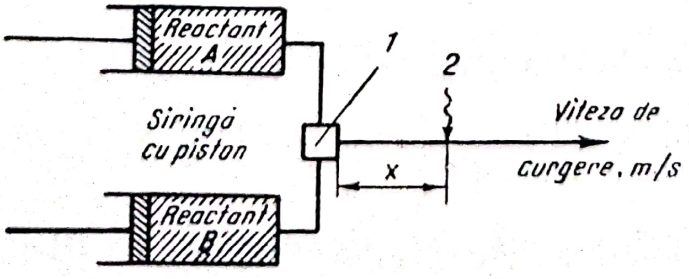


Fig. II-16. Principiul metodelor de curgere :
1 — camera de amestecare; 2 — punct de observaţie.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. — A. B. Nalbandian, I. Iosif și I. A. Schneider, Rev. Roum. Chimie, *13*, 671 (1968).
2. — I. A. Schneider, Rev. Roum. Chimie, *5*, 227 (1960).
3. — F. Paneth și W. Hofeditz, Ber, *62B*, 1335 (1929).
4. — L. A. K. Staveley și C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., *812* (1936).
5. — A. B. Littlewood „Gas Chromatography", II-Ed. Acad. Press. New York, London, 1970.
6. — A. B. Nalbandian, I. Symposium on Gas Kinetics, Szeged (1969).
7. — I. C. McNeill, European Polymer J. *3*, 409 (1967).
8. — H. E. Kissinger, Anal. Chem. *29*, 1702 (1957).
   H. J. Borchardt și F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., *79*, 41 (1957).
   N. Fătu, Dissertation, Universitatea București, 1972.
9. — R. G. W. Norrish și G. Porter, Nature, *164*, 658 (1949).
10. — G. Porter și M. W. Windsor, Discuss. Faraday Soc., *17*, 178 (1954).
11. — M. Eigen, W. Kruse, G. Maes și L. de Maeyer, „Progress in Reaction Kinetics", Vol II, Pergamon Press, Oxford, *287* (1964) ; M. Eigen, Pure, Appl. Chem. *6*, 97 (1963).
12. — E. P. Greene și J. P. Toennies, „Chemical Reactions in Shock Waves", Academic Press, New York, 1964.
    J. N. Bradley, „Shock Waves in Chemistry and Physics", Methuen, London, 1962.
13. — W. Jost, III. Symposium on Combustion, *424* (1949).
14. — A. M. Markevici, Doctorthesis, Inst. Him-Fiziki, Moscova, 1961.
15. — M. Eigen și L. de Maeyer, Z. Elektrochemie *59*, 986 (1955).
    G. Czerlinski și M. Eigen, Z. Elektrochemie *63*, 652 (1959).
    D. N. Hague și M. Eigen, Trans. Faraday. Soc., *62*, 1 236 (1966) etc. vezi și ref. 11.
16. — B. Chance, R. H. Eisenhardt, Q. H. Gibson și K. K. Lamberey-Holm, „Rapid Mixing and Sampling Techniques in Biochemistry", Academic Press, New York, 1964.

Scanned with OKEN Scanner

III. TEORIILE ACTIVĂRII ÎN CINETICA CHIMICĂ

Ca orice teorie, teoria cinetică a reacţiilor elementare în faza gazoasă trebuie să ofere pe baza relaţiilor formulate posibilitatea de a prezice viteza de reacţie a proceselor chimice şi să fundamenteze ecuaţiile empirice de viteză şi legea lui Arrhenius.

S-a arătat că încercarea lui Arrhenius de a explica în 1889 teoretic ecuaţia propusă de el (I−50), în baza unui echilibru tautomer între forme inactive şi active ale moleculelor reactante pornind de la isochora de reacţie a lui van't Hoff, nu a condus la rezultate satisfăcătoare, astfel că specialiştii şi-au continuat eforturile pentru a formula o teorie plauzibilă a proceselor chimice.

Pare destul de rezonabil să se admită că o condiţie esenţială pentru realizarea proceselor chimice este apropierea în spaţiu a partenerilor de reacţie, astfel încît să devină posibilă interacţiunea lor chimică. Aşa s-a născut „teoria ciocnirii" în forma ei cea mai simplistă, care condiţionează desfăşurarea reacţiei chimice de ciocnirea prealabilă a reactanţilor. În lumina acestei teorii, dacă ne referim de exemplu la reacţiile de ordinul II, vom putea compara viteza de reacţie cu numărul de ciocniri bimoleculare, Z_{AB}, dintre cele două specii reactante A şi B, care, conform teoriei cinetice a stării gazoase este dat de relaţia:[1]

$$Z_{AB}=N_A N_B\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2. \qquad (III-1)$$

Această expresie a fost dedusă în baza ipotezei ciocnirii perfect elastice dintre particule sferice rigide, care posedă numai energie cinetică de translaţie.

În relaţia de mai sus Z_{AB} reprezintă numărul de ciocniri pe cm³ şi secundă, N_A şi N_B concentraţiile particulelor, exprimate prin numărul de particule A şi B pe cm³, σ_A şi σ_B diametrele lor, $\mu=\frac{m_A\cdot m_B}{m_A+m_B}$, masa redusă a complexului de ciocnire, şi k_B constanta lui Boltzmann.

Dacă expresia (III−I) prezice corect dependenţa de concentraţie a vitezei de reacţie în cazul reacţiilor chimice de ordin II, influenţa temperaturii este diferită de cea indicată de legea empirică a lui Arrhenius (I−56):

$$k=A\exp(-E_a/RT).$$

Suplimentar, efectuînd calculele, s-a constatat că la majoritatea reacţiilor chimice numărul ciocnirilor, evaluate conform expresiei teoretice (III−1) este cu mult mai mare decît valoarea vitezei de reacţie determinată experimental.

Scanned with OKEN Scanner

Această neconcordanță arată că viteza de reacție nu poate fi pur și simplu identificată cu numărul ciocnirilor din sistem, ci că trebuie aduse anumite corecții pentru a se ajunge la dependența de temperatură prezisă de legea lui Arrhenius și la o concordanță cu rezultatele experimentale. Faptul că numărul ciocnirilor bimoleculare Z_{AB} este cu mult mai mare decît cazurile de reacție exprimate prin viteza reacției, sugerează de la început că nu orice ciocnire conduce la transformare chimică.

Ținînd seama că transformarea chimică impune regruparea anumitor legături chimice, se poate admite că această regrupare necesită un aport de energie pentru slăbirea vechilor legături, ajungîndu-se astfel la ipoteza că reacția chimică va avea loc numai în urma acelor ciocniri, la care particulele posedă o energie mai mare decît o oarecare valoare critică, E_A. În consecință reacția chimică va avea loc numai în urma unei ciocniri „active", în care perechea bimoleculară aflată în ciocnire posedă o energie mai mare decît această energie critică, numită „energie de activare" E_A.

III.1. TEORIA ACTIVĂRII PRIN CIOCNIRE

Deoarece o ciocnire bimoleculară nu poate avea loc decît în cazul cînd cele două particule angrenate în ciocnire se mișcă într-un plan format de dreapta de unire a celor două centre ale particulelor și de direcția vitezei lor relative [2], se poate admite că energia necesară desfășurării procesului chimic este distribuită pe aceste două grade de libertate, responsabile pentru mișcarea particulelor în planul de ciocnire. Orice variație a energiei după un al treilea grad de libertate ar cauza o ieșire a particulei respective din planul de ciocnire și prin urmare nerealizarea acesteia.

Conform legii de distribuție a energiei pentru două grade de libertate, numărul particulelor cu o energie mai mare decît o valoare critică, E_A, este dat de expresia [1]

$$N_E = N \exp(-E_A/RT) \qquad (III-2)$$

în care N reprezintă numărul total al particulelor. Prin analogie, considerînd perechea bimoleculară aflată în ciocnire ca o particulă care se mișcă în planul de ciocnire, numărul ciocnirilor active, va fi dat de relația :

$$Z^*_{AB} = Z_{AB} \exp(-E_A/RT) \qquad (III-3)$$

care ne sugerează totodată că doar suma energiilor cinetice ale celor două particule aflate în ciocnire trebuie să depășească valoarea barierei energetice, reprezentată de energia de activare. Prin urmare, în cazul ciocnirii active trebuie că fie îndeplinită condiția :

$$E_1 + E_2 \geqslant E_A \qquad (III-4)$$

Bineînțeles că se poate pune întrebarea dacă este suficient de riguroasă relația (III−3) pentru numărul ciocnirilor eficace formulată prin analogie cu legea de distribuție a energiei. De aceea vom prezenta în cele ce urmează și o cale mai exactă pentru deducerea expresiei (III−3). Cea mai corectă metodă de eva-

Scanned with OKEN Scanner

luare a numărului de ciocniri eficace pornește de la legea de distribuție a vitezelor a lui Maxwell [1]

$$dN_c = N \frac{4}{\alpha^3 \pi^{1/2}} c^2 \exp(-c^2/\alpha^2)\, dc$$

care ne dă numărul particulelor dN_c din numărul total N cu viteza cuprinsă între c și $c+dc$ indiferent de orientarea mișcării, α fiind viteza cea mai probabilă, a cărei semnificație cinetico-moleculară rezultă din relația [1]

$$\alpha = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2}.$$

Aplicînd legea de distribuție, vitezei relative a celor două particule A și B, care urmează să se ciocnească, se va obține expresia:

$$dN_{AB} = 4\pi N_A N_B \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} r^2 \exp(-\mu r^2/2k_BT)\, dr \qquad (III-5)$$

ținînd seama că în acest caz $\alpha = \left(\frac{2k_BT}{\mu}\right)^{1/2}$, μ fiind masa redusă a sistemului format din cele două particule.

În această relație dN_{AB} reprezintă numărul de perechi A și B, a căror viteză este cuprinsă între r și $r+dr$.

Presupunînd că viteza relativă a perechii $(A+B)$ face cu dreapta ce unește centrii celor două particule un unghi cuprins între θ și $\theta+d\theta$ și că particula A are raza $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_A+\sigma_B)$, iar particula B este punctiformă, atunci ciocnirea bimoleculară va avea loc, în momentul cînd particula B atinge suprafața inelară $d\Omega$ a unei sfere cu raza σ în centrul căreia se află particula A și care se mișcă spre particula B de-a lungul dreptei ce unește centrii celor 2 molecule, cu viteza $r\cos\theta$ (v. fig. III-1). Această suprafață inelară va fi egală cu

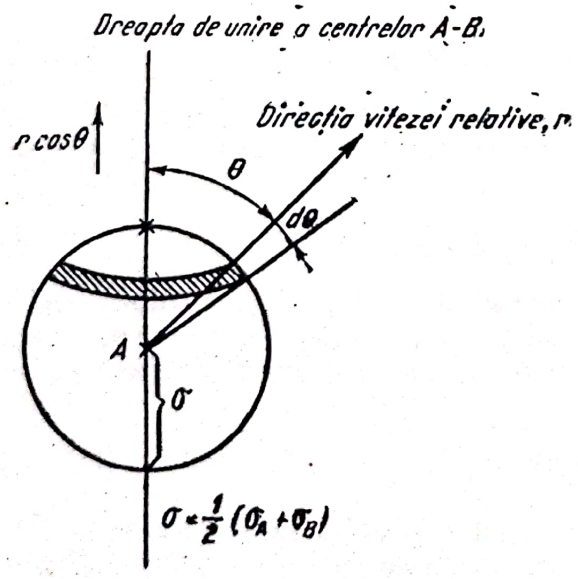


Fig. III-1. Sfera de interacțiune a perechii de ciocnire $(A+B)$.

$$d\Omega = 2\pi\sigma \sin\theta \cdot \sigma \sin(d\theta)$$

adică:

$$d\Omega = 2\pi\sigma^2 \sin\theta d\theta. \qquad (III-6)$$

Ținînd seama pe de altă parte, de faptul că particula A se mișcă spre particula B cu viteza $r\cos\theta$, suprafața inelară de ciocnire va mătura în unitatea de timp volumul inelar:

$$dV = 2\pi\sigma^2 \sin\theta d\theta \cdot r\cos\theta. \qquad (III-7)$$

Prin urmare, numărul de ciocniri în unitatea de volum și timp al perechilor $(A+B)$ evidențiate mai sus, va fi dat de expresia:

$$dZ_{AB} = dN_{AB} \cdot dV$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv :

$$dZ_{AB}=8\pi^2 N_A N_B \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \sigma^2 \exp\left(-\mu r^2/2\, k_B T\right) r^3\, dr \sin\theta \cos\theta\, d\theta. \qquad (III-8)$$

Condiția ca energia cinetică a mișcării de translație să fie mai mare decît o valoare critică ε_c de-a lungul dreptei ce unește centrii particulelor A și B, impune inegalitatea $\frac{1}{2}\mu r^2 \cos^2\theta > \varepsilon_c$ astfel că limitele de integrare pentru aflarea numărului de ciocniri active vor fi următoarele : $\theta_1=0$; $\theta_2=\text{arc cos}\,(2\,\varepsilon_c/\mu r^2)^{1/2}$ și respectiv $r_1=(2\varepsilon_c/\mu)^{1/2}$; $r_2=\infty$. Cu aceasta, expresia (III−8) devine :

$$Z_{AB}^{\neq}=8\pi^2 N_A N_B \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \sigma^2 \int_{r_1}^{r_2} \exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) r^3\, dr \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta \cos\theta\, d\theta. \qquad (III-8\,a)$$

Considerînd mai întîi integrala unghiulară se obține :

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin\theta \cos\theta\, d\theta = -\int_{\theta_1}^{\theta_2} \cos\theta\, (d\cos\theta) = -\frac{1}{2}\left|\cos^2\theta\right|_{\theta_1}^{\theta_2} = \frac{1}{2}\left[1-\frac{2\varepsilon_c}{\mu r^2}\right].$$

Cu aceasta expresia (III−8a) devine :

$$Z_{AB}^{\neq}=4\pi^2 N_A N_B \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \sigma^2 \int_{r_1}^{r_2} \left[1-\frac{2\varepsilon_c}{\mu r^2}\right] r^3 \exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) dr \qquad (III-8\,b)$$

Integrala :

$$I=\int_{r_1}^{r_2} \exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) r^3 dr$$

se integrează prin părți :

$$\exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) r\,dr = du\,; \quad r^2=v$$

$$u=-\frac{k_B T}{\mu}\exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right); \quad dv=2r\,dr$$

astfel că rezultă :

$$I=-r^2\frac{k_B T}{\mu}\exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right)\Big|_{r_1}^{r_2}+2\frac{k_B T}{\mu}\int_{r_1}^{r_2}\exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) r\, dr.$$

Ținînd seama că energia critică ε_c se manifestă în planul de ciocnire a particulelor A și B, putem formula conform „legii echipartiției energiei“ [1]

$$\varepsilon_c = k_B T \qquad (III-9)$$

astfel că rezultă :

$$I=2\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right)+\frac{2\varepsilon_c}{\mu}\int_{r_1}^{r_2}\exp\left(-\mu r^2/2k_B T\right) r\, dr.$$

Înlocuind acest rezultat în expresia (III−8b) se obține :

$$Z_{AB}^{\neq}=4\pi^2 N_A N_B \sigma^2 \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} 2\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 \exp\left(-\varepsilon_c/k_B T\right)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv:

$$Z_{AB}^{\neq}=N_A N_B \sigma^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\varepsilon_c/k_B T\right) \qquad (III-10)$$

care este similară cu relația (III−3), dacă ținem seama că în această ultimă expresie energia critică este raportată la moleculă. Înmulțind, prin urmare, cu numărul lui Avogadro, N_L, energia va fi exprimată pe mol, astfel că în termenul exponențial constanta lui Boltzman, k_B, trebuie înlocuită prin constanta gazelor, R, obținîndu-se în final, ținînd seama și de semnificația lui σ relația:

$$Z_{AB}^{\neq}=N_A N_B \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-E_c/RT\right). \qquad (III-10\ a)$$

Dacă considerăm că energia critică molară, E_c, este egală cu energia de activare, E_A, a reacției chimice, relația (III−10) devine identică cu expresia (III−3).

Pentru a putea compara această expresie cu constanta de viteză experimentală, trebuie să evaluăm mai întîi numărul specific de ciocniri eficace, ținînd seama că în cazul unei reacții chimice de ordin doi, de tipul:

$$A+B \rightarrow \text{produși}$$

a cărei viteză de reacție, după cum se știe este dată de relația

$$-\frac{d[A]}{dt}=k_2[A][B] \qquad (III-11)$$

concentrațiile reactanților $[A]$ și $[B]$ fiind exprimate obișnuit în moli/litru, constanta de viteză k_2 reprezintă, de fapt, o viteză specifică.

Pornind de la relația (III−10a), numărul specific de ciocniri eficace va fi dat de expresia

$$\frac{Z_{AB}^{\neq}}{N_A . N_B}=Z_0^{\neq}=\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-E_c/RT\right) \qquad (III-12)$$

Dacă vrem să comparăm viteza specifică, k_2, cu numărul specific de ciocniri eficace, $Z_0^{\neq}$, trebuie să exprimăm mai întîi concentrația participanților la reacție în ambele cazuri, în aceeași unitate de măsură, adică fie în moli/litru, ca în cazul ecuației de viteză (III−11), fie în molecule/cm³ ca în expresia pentru numărul de ciocniri bimoleculare, factorul de transformare rezultînd din cunoscuta relație:

$$[A]=\frac{1\,000\,N_A}{N_L} \qquad (III-13)$$

în care $[A]$ este concentrația exprimată în moli/litru, N_A, reprezintă numărul de molecule/cm³ și N_L numărul lui Avogadro.

După ce am ales în ambele cazuri pentru concentrație aceeași unitate de măsură, vom putea compara cele două mărimi, adică putem scrie:

$$k_2=Z_0^{\neq}=\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-E_c/RT\right) \qquad (III-14)$$

Scanned with OKEN Scanner

Admiţînd că energia critică E_c a ciocnirilor active este identică cu energia de activare E_A din ecuaţia lui Arrhenius (I–56), se observă că factorul preexponenţial A, devine egal cu numărul specific al ciocnirilor bimoleculare.

$$Z^0_{AB}=A_{calc.}=\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2\left(\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (III-15)$$

În ceea ce priveşte evaluarea factorului preexponenţial experimental A_{exp} din relaţia lui Arrhenius, observăm că valoarea lui depinde de precizia de trasare a dreptei în coordonatele respective, adică de precizia determinării energiei de activare, E_A, şi cum această precizie este suficient de mică, nu ne putem aştepta decît la o concordanţă în limitele unui ordin de mărime a factorilor preexponenţiali calculaţi cu cei experimentali.

Mc. Lewis[3], a fost primul care a încercat să compare datele experimentale cu teoria activării prin ciocnire, folosind rezultatele lui Bodenstein[4] pentru reacţia de formare a acidului iodhidric din elemente:

$$H_2+I_2 \rightarrow {}_2HI$$

şi a găsit că la temperatura de 556 °K, valoarea teoretică a constantei de viteză este de $5{,}2\cdot10^{-7}$, faţă de valoarea experimentală de $k_2=3{,}52\cdot10^{-7}$ cm^3 · molec^{-1} · sec^{-1}, ceea ce reprezintă o concordanţă acceptabilă.

Ţinînd seama că în cazul reacţiilor elementare tipice în fază gazoasă, greutatea moleculară (sau atomică) poate fi admisă în cazul reacţiilor de ordin II de ordinul zecilor şi că diametrul particulelor este de ordinul $\sigma\approx3\cdot10^{-8}$ cm şi considerînd temperatura obişnuită, (300 °K), $A_{calculat}$, va avea valoarea de $10^{-10}-10^{-9}$ cm^3 · molec^{-1} · sec^{-1}, respectiv de $10^{11}-10^{12}$ litri mol^{-1} sec^{-1}, indiferent de tipul reacţiei chimice studiate.

Rezultatele experimentale arată însă că în majoritatea cazurilor constanta de viteză este mai mică decît cea calculată în baza teoriei activării prin ciocnire, diferenţa între $A_{calculat}$ şi A_{exp} fiind cu atît mai mare, cu cît particolele reactante sînt mai complexe, după cum rezultă din valorile înşirate în tabela III–1.

Constatarea că în majoritatea cazurilor la reacţiile de ordin II valoarea factorului preexponenţial A_{exp} este mai mică decît cea prezisă de teorie, a condus la concluzia că pentru realizarea procesului chimic în urma unei ciocniri bimoleculare, intervine pe lîngă bariera energetică caracterizată de energia de activare E_A şi un factor de probabilitate, dat de raportul:

$$P=\frac{A_{exp}}{A_{calc}}<1 \qquad (III-16)$$

Acest factor de probabilitate, numit şi factor steric al reacţiei chimice, postulează existenţa anumitor poziţii sterice ale particulelor în timpul ciocnirii, favorabile desfăşurării proceselor chimice, de obicei explicate prin necesitatea apropierii în spaţiu a legăturilor, respectiv a grupărilor, angrenate în transformarea chimică. Astfel, de exemplu, probabilitatea de schimb a atomului de clor în seria derivaţilor cloruraţi ai metanului creşte de la clorura de metil la tetraclorura de carbon, după cum rezultă din valorile redate mai jos [5], care arată că în cazul clorurii de metil numai una din 10^4 ciocniri active conduce la reacţie,

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III–1

Parametrii cinetici pentru cîteva reacții bimoleculare înșirate în ordine descrescîndă a factorilor preexponențiali [5]

Reacția	E_A Kcal/mol	ΔH Kcal/mol	$\log A$ $l.mol^{-1}sec^{-1}$	Domeniul de temperatură, °C
$H+O_2 \rightarrow \dot{O}H+\dot{O}$	18,8	—	11,1	—
$H_2+I_2 \rightarrow {}_2HI$*	39,0	2,2	11,1	283–508
${}_2HI \rightarrow H_2+I_2$	44,0	−2,2	10,9	283–508
$HI+H_2 \rightarrow H_2+HI$	44,0	0	10,7	420–480
${}_2NOCl \rightarrow {}_2NO+Cl_2$	24,5	−16,5	10,0	150–200
$NO+Cl_2 \rightarrow NOCl+Cl$	20,4	−20,4	9,6	250–400
$COCl_2+O_2 \rightarrow CO_2+Cl_2O$	3,3	—	7,9	20–200
$O_3+CH_4 \rightarrow CH_3\dot{O}+H\dot{O}_2$	14,9	12	7,9	20–150
$O_3+C_3H_8 \rightarrow C_3H_7\dot{O}+H\dot{O}_2$	12,1	17–22	6,5	20–150
$O_3+n-C_4H_{10} \rightarrow n-C_4H_9\dot{O}+H\dot{O}_2$	11,1	19–24	5,9	20–150
$O_3+i-C_4H_{10} \rightarrow i-C_4H_9\dot{O}+H\dot{O}_2$	10,3	27,5	5,6	20–150

* Studii mai noi indică că reacția de formare a acidului iodhidric ar avea parțial un caracter de reacție în lanț [6].

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce la tetraclorura de carbon din fiecare 25 de ciocniri active una este favorabilă.

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	CCl_4	
E_A	10,0	7,4	5,0	3,5	(kcal/mol)
$Z_0^{\neq}/k_2$	10^4	$9 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	25	

Această diferență se poate explica prin faptul că în molecula clorurii de metil, clorul este ecranat puternic de atomii de hidrogen și deci este accesibil numai dintr-o anumită direcție, în timp ce la tetraclorura de carbon, atomii de clor sînt accesibili din orice direcție.

Dar pe lîngă acest efect steric, condiționat de necesitatea unei orientări favorabile a particolelor în timpul ciocnirii, trebuie acceptat că poate interveni și un al doilea efect, care contribuie la factorul de probabilitate, P. Este vorba de distribuția energiei critice de-a lungul legăturilor chimice, iar probabilitatea concentrării acestei energii asupra legăturii supuse transformării chimice va fi cu atît mai redusă, cu cît molecula respectivă este mai complicată.

Astfel, de exemplu, factorul preexponențial pentru reacția [7]

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + \dot{C}_2H_5 \quad \log A = 8{,}3 \ 1 \ mol^{-1} sec^{-1}$$

este mai mic decît cel al reacției:

$$\dot{C}H_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3 \quad \log A = 8{,}5 \ 1 \ mol^{-1} \ sec^{-1}$$

și sensibil mai mic decît cel al reacției:

$$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + \dot{C}_2H_5 \quad \log A = 9{,}5 \ 1 \cdot mol^{-1} \ sec^{-1}$$

Rezultă, prin urmare, că în baza teoriei activării prin ciocnire trebuie formulată în final pentru constanta de viteză a unei reacții chimice de ordin II expresia:

$$k_2 = PZ_{AB}^0 \exp(-E_c/RT) \qquad (III-17)$$

care ne arată că viteza specifică a proceselor chimice depinde de numărul specific al ciocnirilor bimoleculare Z_{AB}^0, de un factor energetic, care indică existența unei bariere energetice în transformarea chimică și de un factor de probabilitate, numit și factor steric, P, care sugerează necesitatea unei orientări favorabile a particulelor în timpul ciocnirii și a unei distribuții a energiei critice pe legătura chimică angrenată în procesul de transformare.

Presupunînd că factorul de probabilitate, P, este independent de temperatură, expresia (III−17) obținută în baza teoriei activării prin ciocnire ne conduce la următoarea dependență de temperatură a constantei de viteză pentru reacțiile de ordin II:

$$\ln k_2 = \ln A + \frac{1}{2} \ln T - E_c/RT \qquad (III-17\ a)$$

unde:

$$A = P \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \left(\frac{8\pi k_B}{\mu} \right)^{1/2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Această relație este identică cu expresia empirică a lui Kassel (I–57) privind influența temperaturii în cazul reacțiilor tip Arrhenius.

În același timp însă relația finală (III–17) subliniază și neajunsurile principale ale teoriei activării prin ciocnire.

Într-adevăr, din cei trei factori care intervin în relația „teoretică", dedusă pentru constanta de viteză în baza teoriei activării prin ciocnire, numai unul singur este accesibil calculului teoretic, și anume, numărul specific de ciocniri Z^0_{AB}. *Ceilalți doi factori nu pot fi evaluați decît cu ajutorul datelor experimentale, energia de activare,* E_A, *din graficul Arrhenius, iar factorul steric P, numai prin compararea factorului preexponențial* A_{exp} *dedus în baza relației lui Arrhenius, cu numărul specific de ciocniri* Z^0_{AB}. *Astfel teoria activării prin ciocnire nu poate fi considerată satisfăcătoare, chiar dacă ea explică mulțumitor necesitatea existenței celor doi factori, deoarece nu permite prezicerea teoretică a vitezei proceselor chimice.*

Prin acestea se explică și preocupările de a se formula diferite relații empirice pentru corelarea energiei de activare cu alte mărimi energetico-moleculare, accesibile calculelor teoretice sau unor măsurători mai precise decît cele pentru E_A din relația lui Arrhenius.

III.1.1. Relații empirice pentru evaluarea energiei de activare

Ținînd seama de importanța cunoașterii energiei de activare, pe lîngă metoda exactă de calcul, dezvoltată în cadrul teoriei stării de tranziție, s-au propus și o serie de metode empirice pentru evaluarea energiei de activare, fie din energiile de legătură, fie din căldurile de reacție, mai ușor accesibile măsurătorilor experimentale.

Astfel Hirschfelder [8] a sugerat evaluarea energiei de activare din energiile de legătură, propunînd pentru reacțiile de dublu schimb, de tipul :

$$AB+CO \rightarrow AC+BD$$

relația empirică

$$E_A \sim 0{,}28\,(Q_1+Q_2) \qquad \text{(III–18)}$$

unde Q_1 și Q_2 reprezintă energiile de legătură ale legăturilor ce se rup în timpul procesului chimic. Pentru reacțiile de substituție exoterme cu participare de atomi sau radicali liberi de tipul :

$$\dot{A}+BC \rightarrow AB+\dot{C}$$

se recomandă în schimb expresia :

$$E_A \sim 0{,}055\,Q \qquad \text{(III–19)}$$

unde Q este energia de disociere a legăturilor BC.

Polanyi [9] a propus utilizarea căldurii de reacție pentru estimarea energiei de activare, iar Semenov [10], extinzînd ecuația empirică a lui Polanyi sugerează folosirea relației

$$E_A \sim 0{,}25\,\Delta H+11{,}5 \qquad \text{(III–20)}$$

pentru reacţii radicalice sau atomice exoterme şi

$$E_A \sim 0{,}75\,\Delta H + 11{,}5 \qquad (III-20\ a)$$

pentru acelaşi tip de reacţii endoterme.

Pentru ilustrarea utilităţii metodelor empirice de evaluare a energiei de activare, în tabela III-2 se redau cîteva valori calculate după regulile empirice ale lui Hirschfelder (H) şi Semenov (S) în comparaţie cu valorile experimentale pentru cîteva reacţii de substituţie radicalice sau atomice, care arată că valorile calculate diferă adeseori destul de mult de valorile experimentale.

Tabela III-2

Energii de activare calculate după reguli empirice

Reacţia	E_A Kcal mol^{-1}	ΔH Kcal mol^{-1}	$E_{calculat}$ Kcal mol^{-1}	
			H	*S*
$H+H_2 \rightarrow H_2+H$	7,5	0	6	12
$Cl+H_2 \rightarrow HCl+H$	5,5	+1	7	12
$Br+H_2 \rightarrow HBr+H$	17,6	+17	22	24
$H+CH_4 \rightarrow H_2+\dot{C}H_3$	6,6	−2	6	11
$Cl+CH_4 \rightarrow HCl+\dot{C}H_3$	3,9	−1	6	11
$Br+CH_4 \rightarrow HBr+\dot{C}H_3$	18,3	+15	20	23
$\dot{O}H+H_2 \rightarrow H_2O+H$	10,0	−15	6	7
$\dot{C}H_3+C_2H_6 \rightarrow CH_4+\dot{C}_2H_5$	13,0	−3	5	11
$NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$	2,5	−47	1	0
$NO_2+O_3 \rightarrow NO_3+O_2$	7,0	−25	1	5

Pentru o înţelegere mai profundă a semnificaţiei energiei de activare s-a prezentat în figura III-2 variaţia energiei sistemului în timpul transformării chimice de la reactanţi la produşi, de-a lungul unei coordonate fictive, folosite pentru caracterizarea desfăşurării procesului chimic şi care obişnuit este numită „coordonată de reacţie".

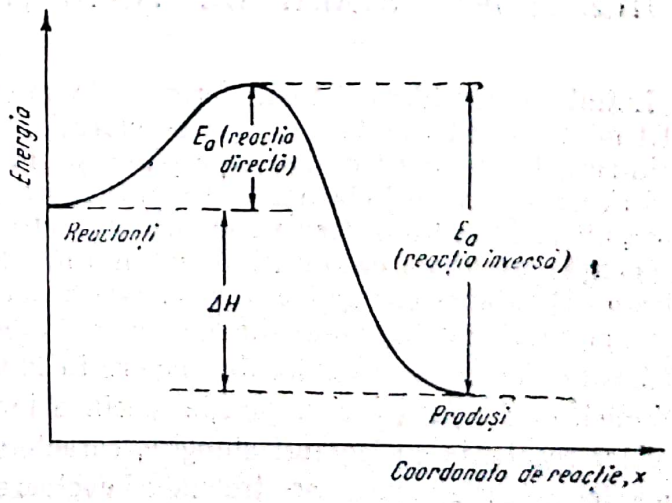


Fig. III-2. Variaţia energiei sistemului reactant de-a lungul „coordonatei de reacţie".

Din acest tablou energetic al reacției chimice rezultă și corelația importantă, privind legătura dintre căldura de reacție, ΔH și energiile de activare ale reacției directe și inverse.

$$E_{A\,(direct)} + \Delta H = E_{A(invers)} \qquad (III-21)$$

Chiar dacă se acceptă ideea necesității energiei de activare pentru slăbirea legăturilor chimice, totuși este greu de explicat, în baza teoriei activării prin ciocnire, de ce intervine, mai ales în cazul reacțiilor chimice moleculare, o barieră energetică atît de pronunțată (adeseori de ordinul zecilor de kcal/mol) și în cazul reacțiilor chimice exoterme. Numai dacă se admite existența unei stări intermediare între produșii de reacție și reactanți, instabilă, mai bogată în energie, se poate găsi o explicație satisfăcătoare pentru energii de activare atît de mari. Necesitatea existenței unei astfel de stări intermediare instabile rezultă atunci cînd se renunță la ipotezele de bază ale teoriei cinetice a stării gazoase, privind ciocnirea elastică dintre particule sferice rigide, care să posede numai energie cinetică de translație. Luînd în considerare configurația particulelor elementare, observăm că valabilitatea acestor ipoteze se justifică cel mult în cazul atomilor, în timp ce la molecule intervin la temperaturi obișnuite și mișcări de vibrație și rotație ale atomilor din moleculă, astfel că aceasta numai poate fi asemuită cu o sferă rigidă, ci mai curînd cu o particulă de forma unui elipsoid plastic de rotație în continuă transformare pulsatorie a formei, datorită acestor mișcări de rotație și vibrație. Aceasta însă ne arată că trebuie părăsită atît ipoteza ciocnirii elastice, cît și presupunerile conexe ale teoriei cinetice a stării gazoase privind formele de mișcare și interacțiunea dintre particule.

Astfel s-a născut ideea „complexului activat", pentru prima dată postulată încă de Marcellin [11], utilizată de Pelzer și Wigner [12] pentru fundamentarea teoretică a reacției de schimb orto-para hidrogen și dezvoltată și generalizată de Eyring [13] și Evans și Polanyi [14], care au formulat o nouă teorie a reacțiilor chimice, cunoscută azi mai curînd sub denumirea de „teoria stării de tranziție", cu toate că autorii teoriei și, în primul rînd Eyring, au propus denumirea de „teoria absolută a vitezelor".

III.2. TEORIA STĂRII DE TRANZIȚIE

Luînd în considerare toate formele de mișcare ale moleculelor reactante, atît mișcările interne de rotație și de vibrație, cît și mișcarea de translație propriu-zisă, teoria stării de tranziție părăsește ideea particulei sferice rigide care suferă numai ciocniri elastice în timpul cărora să devină posibilă interacțiunea energetică. În schimb, teoria complexului activat admite că particulele posedă o energie potențială datorită interacțiunii lor, formînd un complex de ciocnire elastic. Diagrama energetică a sistemelor reactante, cunoscută sub denumirea de suprafață de energie potențială, care se obține la reprezentarea grafică a energiei potențiale a complexului de ciocnire în funcție de distanțele dintre nucleii atomici, evidențiază o configurație specifică formată din nucleii tuturor moleculelor reactante cu legături alungite, caracterizată de un anumit conținut al energiei potențiale, prin care trebuie să evolueze moleculele reactante în timpul

Scanned with OKEN Scanner

procesului chimic. *Energia acestui complex de ciocnire este, în cazul reacţiilor chimice obişnuite, cu mult mai mare decît energia particulelor reactante stabile.*

Această configuraţie specifică este cunoscută sub denumirea de „stare de tranziţie", iar complexul de ciocnire aflat în această stare de tranziţie se numeşte „complex activat".

Pentru a putea deduce o ecuaţie teoretică a proceselor chimice, teoria stării de tranziţie admite existenţa unui echilibru între moleculele reactante şi complexul activat şi că viteza de reacţie este dată de frecvenţa trecerii sistemului prin starea de tranziţie.

De aici rezultă că teoria vitezelor absolute cuprinde trei etape de calcul în formularea expresiei pentru viteza proceselor chimice.

1. Evaluarea suprafeţei de energie potenţială a sistemului reactant.
2. Calculul vitezei de trecere a sistemului reactant prin starea de tranziţie.
3. Echilibrul dintre moleculele reactante şi complexul activat.

III.2.a. Suprafaţa de energie potenţială

Ignorînd pentru început natura forţelor de interacţiune, putem afirma că energia potenţială a unui sistem format din două sau mai multe particule depinde de poziţiile relative ale acestora.

Astfel, de exemplu, dacă considerăm reacţia de formare a hidrogenului molecular din atomi

$$H+H \rightarrow H_2 \qquad (III-22)$$

calculele mecanico-cuantice [15] conduc la curba de energie potenţială bine cunoscută din figura III-3, în care este reprezentată rezultanta, F, a energiilor de atracţie şi repulsie în funcţie de distanţa nucleară, r. Energia potenţială prezintă un minim, corespunzător moleculei stabile, H_2, caracterizată de diametrul d_0.

Reprezentarea grafică se complică mult în cazul cînd se consideră o moleculă poliatomică, deoarece în acest caz se necesită un spaţiu $(f+1)$-dimensional, f fiind numărul de variabile independente necesare pentru a specifica poziţiile relative ale diferiţilor nuclei ai moleculei poliatomice de care depinde energia potenţială a sistemului, caracterizată de o coordonată suplimentară, ajungîndu-se astfel la o hipersuprafaţă polidimensională.

Ţinînd seama de dificultăţile întîmpinate la calcularea unei astfel de suprafeţe de energie potenţială, majoritatea calculelor teoretice efectuate pînă în prezent se referă la reacţiile de

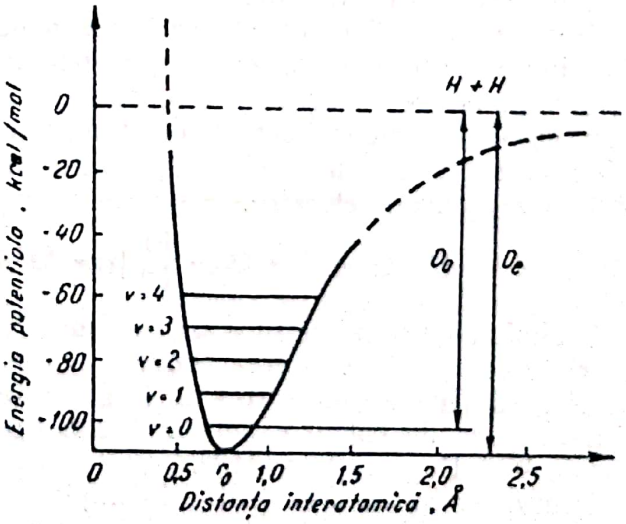


Fig. III-3. Curba energiei potenţiale pentru un sistem binuclear (molecula H_2).

Scanned with OKEN Scanner

schimb simple în sisteme tri- sau tetranucleare, cazul cel mai simplu fiind cel al reacţiilor de schimb trinuclear.

$$XY+Z \rightarrow X+YZ \qquad (III-23)$$

ca de exemplu reacţia orto-para hidrogen

$$H+H_{2\,(para)} \rightarrow H_{2\,(orto)}+H$$

electronii avînd spinul paralel, în para-hidrogen şi antiparalel în orto-hidrogen, ultimul fiind deci mai stabil. De asemenea, se cunosc calcule exacte pentru suprafeţele de energie potenţiale ale reacţiilor de schimb izotopic trinuclear:

$$H+D_2 \rightarrow DH+D$$
$$D+H_2 \rightarrow DH+H$$
$$H+DH \rightarrow H_2+D$$

La o reacţie de schimb trinuclear se pune problema de a calcula energia potenţială a electronilor într-un sistem cu trei nuclei, adică de a evalua funcţia:

$$U\,(r_{xy},\, r_{yz},\, \theta) \qquad (III-24)$$

unde r_{xy} şi r_{yz} reprezintă distanţele dintre nucleii respectivi şi θ unghiul format de aceste distanţe internucleare. Pentru simplificare se admite că complexul de ciocnire XYZ are o configuraţie lineară, aşa că energia potenţială va depinde numai de distanţele internucleare. Această ipoteză este sprijinită de faptul că energia potenţială a unui complex linear este mai mică decît a unuia nelinear. Suplimentar se admite că electronii se mişcă mult mai rapid decît nucleii atomici, astfel că se poate aplica aproximaţia Born-Oppenheimer, conform căreia nucleii pot fi consideraţi staţionari pentru calculul variaţiei energiei electronice cu distanţa internucleară.

Pentru calculul energiei potenţiale se pot aplica metode teoretice, semiempirice sau empirice, ultimele fiind dezvoltate în special pentru evaluarea suprafeţelor de energie potenţială la sisteme mai complicate unde calculele teoretice exacte devin prea dificile.

Metodele de calcul exacte se bazează pe tratamentul mecano-cuantic al lui London [16], care a arătat că energia sistemului trinuclear H_3 poate fi exprimată în funcţie de trei integrale coulombiene, Q_A, Q_B şi Q_C şi trei integrale de schimb α, β şi γ pentru cele trei perechi de atomi H_1H_2, H_1H_3 şi H_2H_3, integralele coulombiene caracterizînd natura ionică, în timp ce integralele de schimb natura homeopolară a legăturii chimice.

$$U=Q_A+Q_B+Q_C-\left\{\frac{1}{2}\left[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2\right]\right\}^{1/2}. \qquad (III-25)$$

Trebuie menţionat că în acest tratament a fost neglijat efectul de suprapunere a orbitalilor şi că deducerea ecuaţiei (III–25) implică o serie de aproximări grosiere după cum au arătat Coolidge şi James[15]. Dintre lucrările care au utilizat metode de calcul exacte amintim studiile lui Hirrschfelder [17], Kimball şi Trulio [18] şi Boys şi Shavitt [19].

Ţinînd seama de dificultăţile întîmpinate în rezolvarea exactă a integralelor din expresia (III–25), Eyring şi Polanyi [20] şi respectiv Sato [21] au propus metode semiempirice de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

Eyring și Polanyi deduc din date spectrale pentru perechile corespunzătoare de molecule biatomice energiile de disociere D_0, care, neglijîndu-se efectul de suprapunere, sînt considerate egale cu respectiv valorile sumelor integralelor coulombiene și de schimb.

$$Q_A+\alpha;\quad Q_B+\beta \quad \text{și} \quad Q_C+\gamma \tag{III-26}$$

Presupunînd, în baza unor calcule efectuate de Sugiura[21 a], că raportul:

$$q=\frac{\text{Energia coulombiană}}{\text{Energia totală de legătură}} \tag{III-27}$$

poate fi admis constant, (energia coulombiană reprezintă în cazul moleculelor homeopolare 0,10–0,15 din energia totală), autorii evaluează din energiile de disociere, D_0, valorile separate Q_A, Q_B și Q_C și respectiv α, β și γ și în continuare suprafața de energie potențială în baza ecuației lui London (III–25).

Sato aduce două completări metodei lui Eyring-Polanyi pentru a mări precizia calculelor semiempirice. Pe de o parte nu mai consideră q constant, iar pe de altă parte ține seamă de efectul de suprapunere a orbitalilor, folosind o relație London modificată.

$$U=(1+S)^{-1}\,[Q_A+Q_B+Q_C]-\left\{\frac{1}{2}\,[(\alpha-\beta)^2+(\beta-\gamma)^2+(\gamma-\alpha)^2]\right\}^{1/2} \tag{III-28}$$

unde valoarea coeficientului s, legat de integrala de acoperire a orbitalilor, este ajustabilă (Sato admite $s=0{,}18$).

În tabela III-3 se redau comparativ energiile de activare deduse din suprafețele de energie potențiale calculate după metodele Eyring și Sato pentru cîteva reacții caracteristice de abstragere a hidrogenului.

Tabela III-3

Energii de activare calculate din suprafețe de energie semiempirice

Reacția	Energia de activare (kcal. mol^{-1})		
	Experimental	Eyring	Sato
$H+H_2\rightarrow H_2+H$	5–7	7,9	5,4
$H+HCl\rightarrow H_2+Cl$	4,5	11,4	4,7
$H+HBr\rightarrow H_2+Br$	1,2	10,4	0,7
$H+HI\rightarrow H_2+I$	1,5	7,7	0,3

Metodele empirice de calcul al suprafețelor de energie potențială se bazează pe reguli care leagă distanța de legătură, r_0, și energia de legătură, D_0, ale unei legături de ordin superior de valorile respective ale unei legături simple. Astfel de calcule au fost efectuate de Johnston și Parr [22] și alții.

Dacă se reprezintă grafic variația energiei potențiale în funcție de distanțele intermoleculare, se obține o figură asemănătoare cu fig. III-4, în care energia potențială este reprezentată sub forma de curbe izopotențiale.

După cum se observă, în cazul unei reacții chimice de schimb trinuclear:

$$XY+Z\rightarrow YZ+X$$

Scanned with OKEN Scanner

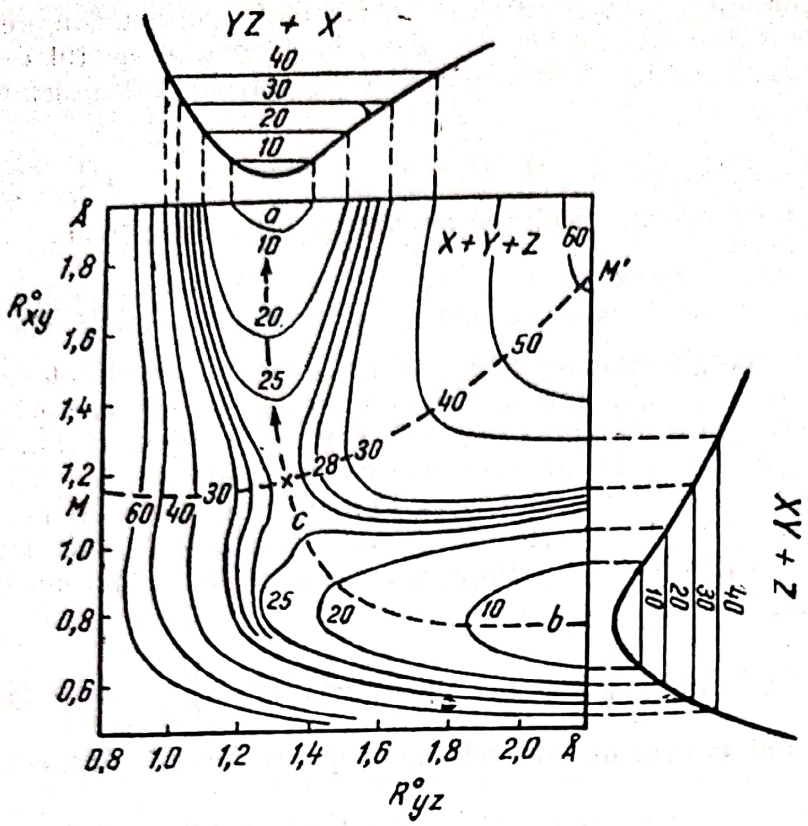


Fig. III-4. Suprafață de energie potențială într-un sistem trinuclear (reacția $XY+Z$).

sistemele inițiale și finale, reprezentate sub forma de văi energetice înguste, sînt separate printr-o „șea" (bariera energetică) care impune o anumită configurație a complexului de ciocnire $X-Y-Z$, caracterizată de legături alungite în comparație cu cele din moleculele stabile.

Neglijînd efectul tunel, adică de străpungere a barierei energetice și ținînd seama de principiul acțiunii minime, sistemul reactant va evalua de-a lungul drumului X, numit obișnuit „coordonata de reacție", și care caracterizează deplasarea sistemului de-a lungul căii de energie minimă.

Se observă că luînd în considerare toate formele de mișcare, teoria stării de tranziție transformă ciocnirea elastică cu tranziții energetice în trepte corespunzătoare teoriei activării prin ciocnire, într-o ciocnire plastică cu tranziții continue, în cadrul căreia noile legături se formează în timpul slăbirii celor vechi, existînd o stare intermediară de complex cu legături alungite, alcătuit din toate particulele participante la reacție. Acest complex se numește „complex activat", iar configurația lui corespunde stării sistemului reactant din vîrful barierei energetice, și este numită „stare de tranziție".

Dacă dorim să etapizăm acest fenomen de ciocnire cu tranziții continue și să surprindem cîteva poziții caracteristice, obținem imaginile alăturate. (figura III-5).

Caracterul de barieră energetică rezultă mult mai clar dacă reprezentăm variația energiei potențiale a sistemului reactant în funcție de coordonata de reacție. Dacă ne referim la un proces exoterm, regăsim imaginea din figura III-2, existența evidentă a barierei energetice rezultînd ca o consecință normală a ciocnirii plastice. (fig. III-6)

Scanned with OKEN Scanner

După cum se observă, de-a lungul unei anumite porțiuni, δ, din vîrful barierei energetice, energia potențială poate fi admisă constantă, configurația corespunzătoare a sistemului reactant fiind considerată caracteristică complexului activat.

Calculele teoretice exacte arată că în vîrful barierei se poate găsi un platou, mai mult sau mai puțin plat, sau chiar puțin adîncit, ceea ce sugerează tocmai o anumită stabilitate relativă a stării de tranziție, dar ridică totodată problematica privind durata de viață a complexului activat.

Imagini asemănătoare pentru suprafața de energie potențială se obțin și în cazul unor sisteme mai complicate și ținînd seama că sistemul va evalua respectînd principiul acțiunii minime, calculele sînt de obicei efectuate pentru cîte două perechi sau grupări de atomi, alegîndu-se pentru caracterizarea reacției chimice în sisteme complicate, suprafața de energie potențială cu cea mai mică barieră energetică.

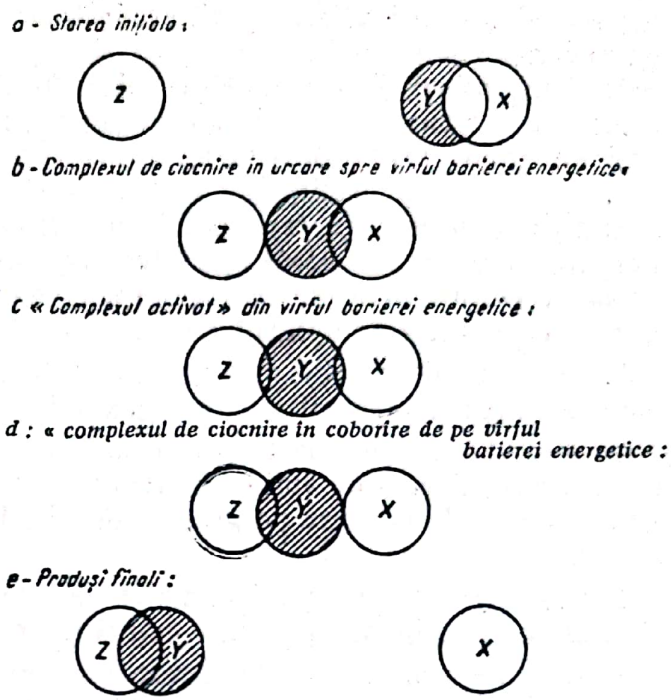


Fig. III-5. Fenomenul de ciocnire plastică etapizat.

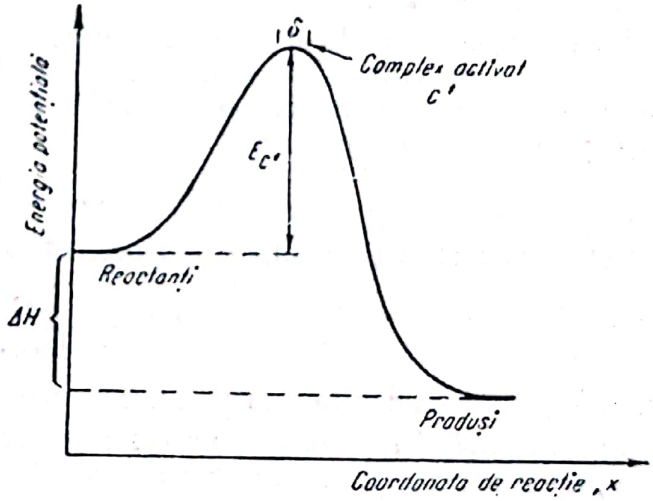


Fig. III-6. Variația energiei potențiale a sistemului reactant de-a lungul „coordonatei de reacție".

III.2.b. Viteza absolută a reacțiilor chimice

Conform teoriei stării de tranziție, calculul vitezei de reacție se reduce la evaluarea complecșilor, C^*, care trec prin vîrful barierei energetice de lățimea δ. Prin urmare, reacția chimică este reprezentată printr-un proces care decurge în etape succesive după cum urmează:

$$0. \quad A+B+\ldots \rightarrow C^* \qquad (III-29)$$

$$1. \quad C^* \xrightarrow{k^*} \text{produși}$$

astfel că viteza de reacție poate fi redată prin expresia:

$$W = k^* [C^*] \qquad (III-30)$$

Scanned with OKEN Scanner

înțelegînd prin k^* viteza specifică de trecere a complexului activat prin starea de tranziție.

În baza schemei (III–29) postulate pentru desfășurarea reacției chimice, complexul de ciocnire C^* formează un rezervor de alimentare a reacției, fiind posibile două cazuri extreme:

a. – Viteza de reacție este mai mare decît viteza de activare, de formare a complexului de ciocnire, astfel că concentrația moleculelor activate tinde practic către zero. În acest caz viteza de formare a produșilor este dependentă de activarea moleculelor datorită unor ciocniri care pot fi admise „elastice", durata de viață a complexului de ciocnire fiind foarte mică.

b. – Viteza de reacție este mai mică decît viteza de activare, instalîndu-se pentru starea de tranziție a complexului de ciocnire o stare staționară.

În primul caz stării de tranziție nu i se poate asocia o funcție de distribuție de echilibru, durata de viață a complexului fiind mult prea scurtă pentru repartiția energiei de ciocnire pe gradele de libertate ale mișcărilor interne (rotație, vibrație).

Situația corespunde unui complex de ciocnire format în ciocniri elastice, similare celor admise de teoria activării prin ciocnire.

Al doilea caz însă permite o descriere convenabilă a reacției. Starea de tranziție poate fi concepută ca o stare staționară prin care trece sistemul de reacție, care se bucură de o distribuție de echilibru, durata de viață a complexului fiind suficient de lungă pentru a înlesni repartiția energiei de ciocnire pe gradele interne de libertate.

Făcînd apel la cel de al doilea caz extrem, teoria stării de tranziție, pentru a putea afla concentrația necunoscută a complecșilor activați, admite instalarea unui echilibru între moleculele reactante și starea de tranziție, adică procesul 0 este postulat în modul următor:

$$A+B+\ldots \rightleftharpoons C^* \qquad (III-31)$$

astfel că concentrația complexului activat poate fi dedusă din expresia:

$$K^* = \frac{[C^*]}{[A]\,[B]\ldots} \qquad (III-32)$$

în funcție de concentrația cunoscută a reactanților.

Trebuie subliniat că în nici un caz nu poate fi vorba de un echilibru adevărat din punct de vedere termodinamic din următoarele motive:

În primul rînd, starea de echilibru termodinamic este considerată starea cea mai stabilă a sistemului cu conținutul energetic minim, în comparație cu a altor stări, în timp ce complexul activat este instabil, fiind caracterizat de un maxim al energiei potențiale a sistemului reactant.

În al doilea rînd, teoria stării de tranziție se vede nevoită să introducă suplimentar un coeficient de corecție, numit coeficient de transmisie $\varkappa$, *care ține seamă de posibilitatea ca sistemul reactant, odată ajuns în vîrful barierei, să se poată reîntoarce și în starea inițială.*

Această ipoteză însă contrazice ideea echilibrului între starea inițială și cea de tranziție a sistemului reactant. Cu toate acestea se poate postula o anumită „ipoteză de echilibru" pentru complexul activat.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama că la majoritatea proceselor chimice coeficientul de transmisie, $\varkappa$, are valoarea egală cu unitatea, adică că probabilitatea reîntoarcerii complexului activat în starea iniţială este neglijabilă, noţiunea de stare de tranziţie implică, totodată, şi ipoteza că reactanţii odată ajunşi în această stare, o traversează fără posibilitatea de reflexie, transformîndu-se în produşii de reacţie. Acelaşi lucru este însă valabil şi pentru reacţia inversă, deoarece şi aceasta este caracterizată în mod normal de un coeficient de transmisie egal cu unitatea, astfel că se impune concluzia că trebuie să existe două tipuri de complecşi activaţi, unii care se transformă din reactanţi în produşi, şi cei care se transformă în direcţie opusă, în reactanţi.

Notînd concentraţiile acestor complecşi activaţi prin respectiv C_d^* şi C_o^* (d indicînd reacţia directă, o, reacţia opusă), la echilibru chimic trebuie să fie îndeplinită condiţia:

$$C_d^* = C_o^* = \frac{1}{2} C_{(d+o)}^* \qquad \text{(III–33)}$$

deoarece la echilibru viteza reacţiei directe este egală cu a reacţiei opuse, astfel că trebuie admis că în aceste condiţii cei doi complecşi sînt caracterizaţi de aceeaşi durată medie de viaţă, respectiv de aceeaşi viteză de descompunere. Aceasta însă sugerează că la echilibru trebuie să existe un „complex intermediar", C_{d+o}, care se transformă cu aceeaşi probabilitate în ambele direcţii.

Presupunînd acum că la echilibru chimic produşii de reacţie sînt îndepărtaţi imediat şi continuu din sistemul de reacţie, desfăşurarea reacţiei opuse devine imposibilă astfel că avem

$$C_o^* = 0\,! \qquad \text{(III–34)}$$

În acest caz nu mai este posibilă o interacţiune între cele două tipuri de complecşi, şi prin urmare „complexul intermediar" nu se mai poate forma; totuşi concentraţia complexului activat pentru reacţia directă trebuie să rămînă aceeaşi, deoarece sistemul continuă să se afle în echilibru.

În acest sens se poate vorbi deci de o „ipoteză de echilibru" a stării de tranziţie, deoarece concentraţia complexului activat poate fi calculată ca şi cum sistemul s-ar afla în echilibru, cu toate că nu se poate admite existenţa unui echilibru real între reactant şi complex activat.

Ţinînd seama de această ipoteză de echilibru a stării de tranziţie, viteza procesului chimic poate fi exprimată după cum urmează:

$$W = k^* K^* [A] [B] \ldots\ldots \qquad \text{(III–35)}$$

astfel că constanta vitezei de reacţie va fi dată de relaţia

$$k = k^* K^* \qquad \text{(III–36)}$$

sau ţinînd seama de factorul de transmisie, $\varkappa$, care consideră şi probabilitatea de reîntoarcere din starea de tranziţie în starea iniţială (considerată obişnuit neglijabilă, adică $\varkappa = 1$) vom putea formula în final:

$$k = \varkappa k^* K^* \qquad \text{(III–37)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește viteza specifică de trecere a sistemului prin starea de tranziție, k^*, ea poate fi exprimată prin relația :

$$k^* = \frac{\overline{V}_x}{\delta} \qquad (III-38)$$

înțelegînd prin $\overline{V}_x$ viteza medie de translație a sistemului de-a lungul coordonatei de reacție x ; δ, reprezentînd lățimea barierei de potențial.

Observăm că mărimea k^* are dimensiunile unei frecvențe, fiind considerată frecvența critică pentru transformarea complexului activat în produși, astfel că adesea ea este notată și cu ν^*.

Cu această expresie pentru constanta de viteză poate fi formulată :

$$k = \varkappa \frac{\overline{V}_x}{\delta} K^*$$

respectiv :

$$k = \varkappa \nu^* K^*. \qquad (III-39)$$

Subliniem că în literatura de specialitate există discuții serioase în legătură cu lățimea barierei de potențial, δ, de care este legată și durata medie de viață a complexului de ciocnire. De asemenea, se poate pune întrebarea în ce măsură un singur mod de mișcare răspunde de viteza de reacție și dacă acesta este separabil de celelalte moduri de mișcare ale complexului de ciocnire.

În continuare, se pune problema explicitării factorului de frecvență ν^* și a constantei de echilibru, K^*, prin mărimi accesibile calculului teoretic, pentru a ajunge la expresii utile în vederea evaluării teoretice a constantei de viteză.

În ipoteza de echilibru a teoriei stării de tranziție, folosind relațiile termodinamicii statistice, constanta de echilibru K^* poate fi exprimată după cum urmează :

$$K^* = \frac{F^*}{F_A . F_B \ldots} \exp\left(-E_0^*/RT\right) \qquad (III-40)$$

în care F_A, F_B – reprezintă funcțiile de partiție globale ale particulelor reactante, F^* funcția de partiție globală a complexului activat (considerat o entitate termodinamică stabilă), iar E_0^* este energia molară a celui mai coborît nivel energetic al complexului activat, în raport cu energiile molare corespunzătoare ale reactanților, adică diferența dintre conținuturile energetice molare minime ale complexului activat și reactanților.

La aplicarea acestei relații, trebuie luată în considerare mișcarea dirijată a complexului în starea de tranziție de-a lungul coordonatei de reacție. Presupunînd că această mișcare este separabilă de celelalte grade de libertate normale ale complexului activat, funcția de partiție globală a complexului poate fi descompusă în doi termeni independenți,

$$F^* = f^* F^{\neq} \qquad (III-41)$$

caracterizați corespunzător prin energiile :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_x^* + \varepsilon^{\neq}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde $\varepsilon^{\neq}$ este energia moleculară a complexului activat pentru gradele de libertate normale, iar ε_x^* energia moleculară corespunzătoare mișcării complexului de-a lungul coordonatei de reacție.

Putem, prin urmare, formula pentru constanta de viteză expresia :

$$k=\varkappa \frac{\overline{V}_x}{\delta} f_x^* \cdot \frac{F^{\neq}}{F_A . F_B \ldots} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad (III-42\ a)$$

respectiv :

$$k=\varkappa \nu^* f_x^* \frac{F^{\neq}}{F_A . F_B \ldots} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad (III-42\ b)$$

unde de data aceasta $E_0^{\neq}$ reprezintă diferența dintre energia molară a nivelului energetic minim al complexului activat (minus energia corespunzătoare mișcării de-a lungul coordonatei de reacție) și suma energiilor molare corespunzătoare moleculelor reactante, aflate în aceeași stare de energie minimă.

În formularea inițială a teoriei vitezelor absolute, Eyring a admis că unul din gradele de vibrație caracteristice legăturii angrenate în procesul chimic, devine responsabil pentru mișcarea dirijată a sistemului de-a lungul coordonatei de reacție, tratîndu-l în consecință ca un grad de libertate de translație suplimentar, în afara celor trei grade de translație normale.

Putem deci admite pentru acest grad de translație suplimentar funcția de partiție

$$f_x^* = \frac{(2\pi m^{\neq} k_B T)^{1/2}}{h} \delta \qquad (III-43)$$

deoarece mișcarea apare dirijată numai în vîrful barierei de potențial de lățimea δ.

Viteza medie a mișcării dirijate, de-a lungul unui singur grad de libertate conform legii de distribuție a lui Maxwell, poate fi exprimată prin relația :[1]

$$\overline{V}_x = \left(\frac{k_B T}{2\pi m^{\neq}}\right)^{1/2} \qquad (III-44)$$

astfel încît înlocuind în expresia (III−42 *a*) se obține în final relația :

$$k=\varkappa \frac{k_B T}{h} \frac{F^{\neq}}{F_A . F_B \ldots} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right). \qquad (III-45)$$

La același rezultat se ajunge dacă se tratează gradul de libertate pentru mișcarea de-a lungul coordonatei de reacție ca un grad de vibrație, caracterizat printr-o mișcare oscilatorie foarte slabă, astfel că putem admite $h\nu^* \ll k_B T$.

În acest caz putem formula :

$$f_x^* = \lim_{\nu^* \to 0} \left[1-\exp\left(-h\nu^*/k_B T\right)\right]^{-1} = \frac{k_B T}{h\nu^*}$$

și înlocuind acest rezultat în expresia (III−42 *b*) se regăsește relația (III−45).

Subliniem, în încheiere, încă o dată, că $F^{\neq}$ nu este funcție de partiție globală a complexului activat propriu-zis, ci a unui complex ipotetic, care, în

comparație cu o moleculă normală, are un grad de libertate de vibrație mai puțin și anume cel responsabil pentru mișcarea dirijată de-a lungul coordonatei de reacție. Bineînțeles că această ipoteză a teoriei este discutabilă și constituie unul din punctele ei slabe.

III.2.c. Coeficientul de transmisie

Pentru a înțelege mai bine semnificația coeficientului de transmisie, introdus pentru a ține seama de faptul că odată ajuns în vîrful barierei de potențial, sistemul reactant se poate reîntoarce și în starea inițială, amintim că în deducerea expresiei pentru constanta de viteză s-a presupus în baza principiului de minimă rezistență, că numai suprafața energetică caracteristică nivelului de energie minimă este hotărîtoare pentru desfășurarea procesului chimic.

La temperaturi mai înalte însă pot interveni și alte stări energetice (sau o multiplicitate a stărilor energetice), iar în unele cazuri speciale suprafețele de energie potențială pentru stările energetice diferite, se pot întretăia în domeniul complexului de ciocnire.

În acest caz devine posibilă trecerea moleculelor reactante dintr-o stare energetică mai săracă în alta mai bogată în energie, lipsindu-le însă după această trecere, energia necesară pentru a învinge bariera energetică în noua stare mai bogată în energie.

Dacă însă suprafețele de energie potențială caracteristice diferitelor stări energetice se află suficient de îndepărtate în regiunea barierei de potențial, atunci tranziția reactanților între diferitele stări energetice devine imposibilă, astfel că ei se vor transforma preponderent în produșii de reacție. În acest caz, coeficientul de transmisie este $\varkappa \cong 1$.

Suplimentar poate interveni și efectul de tunelare al mecanicii cuantice, care poate determina ca viteza de reacție experimentală să devină mai mare decît viteza de reacție prezisă de teoria stării de tranziție, coeficientul de transmisie avînd în acest caz valori mai mari decît unitatea.

Atît efectul tunel, cît și cazul suprafețelor de energie potențiale apropiate în regiunea barierei de potențial pentru nivele electronice diferite ale reactanților, reprezintă cazuri aparte, astfel că majoritatea proceselor chimice vor fi caracterizate printr-un coeficient de transmisie, $\varkappa \sim 1$.

O teorie mecano-cuantică generalizată a stării de tranziție pentru toate stările energetice poate ține seama de toate aceste efecte, iar coeficienții de viteză prezișI de o asemenea teorie nu mai necesită ajustări suplimentare prin introducerea unui coeficient de transmisie. Tratarea statistică termodinamică simplă în ipoteza de echilibru pentru starea de tranziție, prezentată mai sus, nu poate ține seamă de aceste efecte mecano-cuantice complicate, astfel că ea este nevoită să facă apel, prin intermediul coeficientului de transmisie, la o mărime de ajustare a rezultatelor calculului teoretic.

Scanned with OKEN Scanner

III.3. REACȚII CHIMICE BIMOLECULARE

Pornind de la expresia explicită a teoriei stării de tranziție

$$k=\varkappa \frac{k_B T}{h} \frac{F^{\neq}}{F_A \cdot F_B \ldots} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad \text{(III-45)}$$

și presupunînd desfășurarea reacției în condiții energetice în care nu trebuie luate în seamă decît stările electronice fundamentale ale moleculelor reactante, se pot evalua valoarea și semnificația coeficienților preexponențiali în cazul reacțiilor bimoleculare:

$$A+B \rightleftharpoons (AB^{\neq}) \rightarrow \text{produși}$$

În calculul funcțiilor de partiție globale trebuie să ținem seama de configurația particulelor reactante și admițînd că în discuția noastră ne referim doar la reacții chimice dintre molecule aflate în starea electronică fundamentală, funcțiile de partiție globale vor fi date de relații de tipul următor:

$$F=f_{tr} \cdot f_{rot} \cdot f_{vib}$$

ținîndu-se seama că contribuțiile mișcărilor electronilor și nucleelor sînt în acest caz neglijabile.

Procesul chimic bimolecular cel mai simplu îl va constitui reacția dintre doi atomi cu formarea unui complex activat biatomic.

Întrucît complexul activat are un grad de libertate de vibrație mai puțin decît o moleculă biatomică normală, vom putea formula următoarele expresii pentru funcțiile de partiție [23]:

$$F_A=f_t^A=\left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$F_B=f_t^B=\left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \qquad \text{(III-46)}$$

și:

$$F^{\neq}=f_t^{\neq} \cdot f_r^{\neq 2}=\left[\frac{2\pi (m_A+m_B) k_B T}{h^2}\right]^{3/2} \frac{8\pi I^{\neq} k_B T}{h^2}$$

unde $I^{\neq}$ este momentul de inerție $I^{\neq}=\mu^{\neq} d_{\neq}^2$, $\mu^{\neq}$ fiind masa redusă a complexului activat și $d_{\neq} \sim \frac{1}{2}(\sigma_A+\sigma_B)$, distanța dintre centrii atomilor din complexul bimolecular, σ_A și σ_B fiind respectiv diametrele atomilor A și B.

Cu aceasta se obține în ipoteza că coeficientul de transmisie $\varkappa$ este egal cu unitatea, următoarea expresie pentru constanta de viteză bimoleculară a reacției dintre atomi:

$$k_2=\frac{k_B T}{h} \frac{\left[\frac{2\pi (m_A+m_B) k_B T}{h^2}\right]^{3/2} \frac{8\pi^2 \left(\frac{m_B \cdot m_A}{m_A+m_B}\right) d_{\neq}^2 k_B T}{h^2}}{\left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{2\pi m_B k_B T}{h^2}\right)^{3/2}} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

Scanned with OKEN Scanner

adică :

$$k_2 = d_{\neq}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu^{\neq}}\right)^{1/2} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right). \qquad (III-47)$$

Comparînd acest rezultat cu expresia corespunzătoare dedusă în baza teoriei activării prin ciocnire (III−41), se observă că relaţiile devin echivalente dacă se admit egalităţile

$$d_{\neq} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$

şi

$$E_0^{\neq} = E_c$$

ceea ce într-o primă aproximare poate fi considerat plauzibil, ţinîndu-se seama că atomii pot fi asemuiţi cu sfere rigide.

Acesta este însă singurul caz cînd cele două teorii conduc la acelaşi rezultat, ceea ce nu pare surprinzător dacă ne amintim că modelul sferelor rigide admis de teoria cinetică a gazelor, nu poate fi aplicat şi moleculelor, care pe lîngă mişcarea de translaţie, posedă şi formele de mişcare internă, de rotaţie şi de vibraţie a atomilor în jurul legăturilor chimice din moleculă.

Explicitarea funcţiilor de partiţie ale moleculelor poliatomice, ţinîndu-se seama de toate formele de mişcare posibile se complică simţitor, iar pentru calcule exacte ale momentelor de inerţie şi frecvenţelor de vibraţie în cazul moleculelor stabile se face apel la date spectrale. Mai complicată se prezintă problema evaluării funcţiei de partiţie globală a complexului activat pentru care nu se dispune de date spectrale din care să se poată calcula constantele moleculare (momentul de inerţie şi frecvenţele de vibraţie). În principiu, aceste mărimi pot fi deduse din forma suprafeţei de energie potenţială, momentele de inerţie depinzînd de distanţele intermoleculare în complexul activat, iar frecvenţele de vibraţie de curbura suprafeţei de energie potenţială în direcţie normală pe coordonata de reacţie.

De asemenea, se poate postula o anumită structură pentru complexul activat, asemănătoare cu a moleculelor stabile, a căror spectre sînt cunoscute, cu toate că concluziile în acest caz pot fi destul de nesigure.

Dacă ne mulţumim însă cu calcule aproximative, se poate presupune că sînt neglijabile influenţele maselor moleculare, respectiv ale momentelor de inerţie şi ale frecvenţelor de vibraţie asupra ordinului de mărime a funcţiilor de partiţie, astfel că la temperaturile de 300−500 °K se pot admite pentru toate speciile moleculare valorile orientative pentru funcţiile de partiţie, redate în tabelul III-4.

Cu această aproximare, expresia pentru constanta de viteză a reacţiilor bimoleculare dintre atomi poate fi formulată după cum urmează :

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \frac{f_r^2}{f_t^3} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III-4

Funcțiile de partiție moleculare

Funcția	Ordinul de mărime	Dependență de temperatură
$f_t=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{1/2}$	10^8-10^9	$T^{1/2}$
$f_r=\left(\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma^{1/2}h^2}\right)^{1/2}$	10^1-10^2	$T^{1/2}$
respectiv :		
$f_r=\left(\frac{(8\pi^2k_BT)^{3/2}(\pi I_AI_BI_C)^{1/2}}{\sigma h^3}\right)^{1/3}$	10^1-10^3	$T^{1/2}-T^{3/2}$
$f_v=[1-\exp(-h\nu(k_BT)]^{-1}$	10^0-10^1	T^0-T^1

și ținînd seama că această expresie, după cum s-a demonstrat, este echivalentă cu relația obținută de teoria activării prin ciocnire, se poate formula pentru factorul preexponențial ecuația :

$$A_{calculat}=Z^0_{AB}=\frac{k_BT}{h}\frac{f_r^2}{f_t^3}\cdot \qquad (III-50)$$

Folosind pentru factorul de frecvență $\frac{k_BT}{h}$ valoarea normală de $10^{13}\cdot sec^{-1}$, rezultă, înlocuind, pentru A_{calc} :

$$A_{calc}=10^{13}\frac{10^2-10^4}{10^{24}-10^{27}}=10^{-10}-10^{-9}\ cm^3\ molec^{-1}\ sec^{-1}.$$

Prin urmare, se regăsește același ordin de mărime ca și cel postulat de teoria activării prin ciocnire.

Dacă însă considerăm reacția bimoleculară dintre molecule poliatomice neliniare, cu formarea intermediară a unui complex activat de asemenea neliniar, atunci expresia pentru constanta de viteză va deveni egală cu :

$$k_2=\frac{k_BT}{h}\cdot\frac{f_t^3f_r^3f_v^{3(N_A+N_B)-7}}{f_t^3f_r^3f_v^{3N_A-6}f_{tr}^3f_r^3f_v^{3N_B-6}}\exp(-E_0^{\neq}/RT)$$

respectiv :

$$k_2=\frac{k_BT}{h}\frac{f_r^2}{f_t^3}\cdot\frac{f_v^5}{f_r^5}\exp(-E_0^{\neq}/RT) \qquad (III-51)$$

Comparînd acest rezultat cu ecuația teoriei activării prin ciocnire pentru reacții bimoleculare dintre molecule complicate (III-17)

$$k_2=PZ^0_{AB}\exp(-E_c/RT)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III-5

Factorul preexponențial, A, al reacțiilor bimoleculare[24]

Expresia	Ordinul de mărime în cm³/moli·sec	Exponentul lui T din expresia lui A	Factorul steric	
			Expresia	Valoarea
Atom-atom				
$\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_r^2}{f_t^3}$	$10^{-10}-10^{-9}$	1/2	1	1
Atom-moleculă lineară,	complex linear			
$\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v^2}{f_t^3}$	$10^{-12}-10^{-11}$	$-1/2-+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	10^{-2}
Atom-moleculă lineară,	complex nelinear			
$\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v f_r}{f_t^3}$	$10^{-11}-10^{-10}$	$0-+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)$	10^{-1}
Atom-moleculă nelineară,	complex nelinear			
$\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v^2}{f_t^3}$	$10^{-12}-10^{-11}$	$-1/2-+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^2$	10^{-2}

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III-5 (continuare)

Expresia	Ordinul de mărime în cm³/moli·sec	Exponentul lui T din expresia A	Factorul steric	
			Expresia	Valoarea
Moleculă lineară-moleculă-lineară, $\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v^2}{f_t^3 f_r^2}$	complex linear $10^{-14}-10^{-13}$	$-3/2-+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^4$	10^{-4}
Moleculă lineară-moleculă lineară, $\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v^3}{f_t^3 f_r}$	complex nelinear $10^{-13}-10^{-12}$	$-1\ -+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^3$	10^{-3}
Moleculă lineară-moleculă $\frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_v^4}{f_t^3 f_r^2}$	neliniară, complex neliniar $10^{-1}-10^{-13}$	$-3/2-+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^4$	10^{-4}
Moleculă neliniară-moleculă $\frac{k_B T}{k} \cdot \frac{f_v^5}{f_t^3 f_r^3}$	neliniară, complex nelinear $10^{-15}-10^{-14}$	$-2\ -+1/2$	$\left(\frac{f_v}{f_r}\right)^5$	10^{-5}

Scanned with OKEN Scanner

și ținînd seama de relația (III−50), pentru valoarea lui Z^0_{AB}, se observă că factorul steric în cazul unei reacții bimoleculare dintre molecule poliatomice neliniare este dat de expresia:

$$P=\frac{f_v^5}{f_r^5}\sim 10^{-5}-10^{-10}. \qquad (III-52)$$

În mod analog se pot evalua factorii sterici și pentru alte tipuri de reacții bimoleculare, iar în tabelul III-5 sînt prezentate cîteva din expresiile obținute pentru factorul preexponențial al unor reacții bimoleculare cu ajutorul teoriei stării de tranziție.

Din datele înșirate în tabela III-5 se observă că teoria complexului activat găsește o explicație pentru micșorarea factorului steric în cazul reacțiilor bimoleculare dintre particule complicate, oferind prin aceasta o metodă de calcul teoretic al acestuia.

În concluzie, neglijînd dificultățile întîmpinate în calculul exact al suprafeței de energie potențială și în evaluarea mai ales a funcției de partiție a complexului activat, se poate spune că teoria stării de tranziție oferă posibilitatea de a prezice viteza de desfășurare a reacțiilor chimice bimoleculare simple în faza gazoasă.

Înainte de a stabili în ce măsură relațiile teoriilor cinetice a activării prin ciocnire și a stării de tranziție pot fi extinse și pentru explicarea reacțiilor chimice tri- și monomoleculare, se vor discuta pe scurt cîteva aspecte termodinamice ale teoriei vitezelor absolute de reacție.

III.4. FORMULĂRI PSEUDO-TERMODINAMICE ALE ECUAȚIEI DE VITEZĂ A STĂRII DE TRANZIȚIE

Pornind de la expresia de bază a teoriei stării de tranziție (III−45):

$$k=\varkappa\frac{k_BT}{h}\frac{F^{\neq}}{F_A.F_B\ldots}\exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

observăm că ea conține pe lîngă coeficientul de transmisie, $\varkappa$, un coeficient universal de frecvență, $\frac{k_BT}{h}$ și o expresie, formal identică cu o constantă de echilibru statistică, exprimată în termeni de concentrație.

$$K_c^{\neq}=\frac{F^{\neq}}{F_A.F_B\ldots}\exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad (III-53)$$

valabilă pentru o reacție dintre gaze ideale:

$$A+B+\ldots\rightleftharpoons(AB\ldots)^{\neq}$$

cu mențiunea că constanta de echilibru $K_c^{\neq}$ se deosebește de o constantă statistică adevărată de echilibru prin aceea că un grad de libertate al complexului activat a fost evidențiat pentru mișcarea dirijată prin starea de tranziție.

Scanned with OKEN Scanner

Tratînd cu toate acestea constanta de echilibru, $K_c^{\neq}$, ca o constantă de echilibru obișnuită, putem formula, aplicînd relațiilor cunoscute ale termodinamicii fenomenologice pentru energia Gibbs de activare:

$$(\Delta G_0^{\neq})_c = -RT \ln K_c^{\neq} \qquad (III-55)$$

și respectiv, ținînd seama de ecuația de definiție a energiei Gibbs de reacție

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (III-56)$$

putem utiliza următoarea expresie pentru constanta de viteză

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c/R\right] \exp\left[-(\Delta H_0^{\neq}/)_c/RT\right] \qquad (III-57)$$

$(\Delta G_0^{\neq})_c$; $(\Delta H_0^{\neq})_c$ și $(\Delta S_0^{\neq})_c$ reprezentînd respectiv energia standard Gibbs de activare, entalpia standard de activare și entropia standard de activare, exprimate în termeni de concentrație (și nu presiune, cum se procedează obișnuit în cazul reacțiilor chimice în faza gazoasă).

Comparînd relația (III–57) cu ecuația lui Arrhenius:

$$k = A \exp(-E_A/RT)$$

și respectiv cu expresia teoriei activării prin ciocnire

$$k = PZ_{AB}^0 (-E_c/RT)$$

și admițînd în prima aproximare că $(\Delta H_0^{\neq})_c$ poate fi egalat cu E_A sau respectiv cu E_c, observăm că termenul:

$$\left(\frac{k_B T}{h}\right) \exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c/R)\right] \qquad (III-57\ a)$$

devine identic cu A și respectiv cu PZ_{AB}^0. Egalînd în prima aproximare factorul de frecvență universal, $\frac{k_B T}{h}$, cu numărul specific de ciocniri Z_{AB}^0, ceea ce pare justificat atunci cînd ne interesează doar ordinul de mărime, se observă că valoarea unitară a factorului steric P, va corespunde aproximativ la condiția $(\Delta S_0^{\neq})_c = 0$. Prin urmare se poate afirma în general că factorii sterici P, diferiți de unitate pot fi corelați cu variația entropiei standard de activare. Valori pozitive ale entropiei standard de activare vor conduce la factori sterici mai mari decît unitatea, indicînd prin aceasta o structură mai afînată, cu mișcări interne mai libere ale complexului activat în comparație cu structura particulelor reactante (ceea ce joacă un rol mare mai ales în cazul reacțiilor monomoleculare), în timp ce entropiile standard de activare negative vor fi întotdeauna însoțite de valori subunitare ale factorului steric.

Corelații mai exacte se pot deduce pornind de la expresia de definiție a energiei de activare din relația lui Arrhenius.

$$E_A = -\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}(1/RT)} \qquad (III-58)$$

Scanned with OKEN Scanner

și care ne permite o comparare cu energia critică E_c a teoriei activării prin ciocnire

$$E_A = -\frac{\mathrm{d}\ln\left[PZ_{AB}^0 \exp\left(-E_c/RT\right)\right]}{\mathrm{d}\left(1/RT\right)} \qquad \text{(III-59 } a\text{)}$$

și respectiv cu entalpia standard de activare $(\Delta H_0^{\neq})_c$

$$E_A = -\frac{\mathrm{d}\ln\left(\frac{kT}{h}\right)\exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c/R\right]\exp\left[-(\Delta H_0^{\neq})_c/RT\right]}{\mathrm{d}\left(1/RT\right)} \qquad \text{(III-59 } b\text{)}$$

Expresiile (III–59) ne confirmă totodată că E_A din relația lui Arrhenius este dependentă de temperatură.

Ținînd seama că constanta de echilibru pentru reacția chimică în fază gazoasă, exprimată în funcție de presiune, este dată de expresia :

$$K_p = \prod_{i=1}^{m} (p_i^{\nu_i})_e \qquad \text{(III-60)}$$

în care $(p_i)_e$ reprezintă presiunea parțială a gazului ideal la echilibru și ν_i coeficientul stoichiometric din ecuația chimică respectivă, în timp ce constanta de echilibru în funcție de concentrație se prezintă sub forma :

$$K_c = \prod_{i=1}^{m} [X_i]_e^{\nu_i} \qquad \text{(III-61)}$$

unde concentrația $[x_i] = \frac{n_i}{V}$ este exprimată în mol/unitatea de volum și poate fi legată prin intermediul legii gazelor perfecte de presiunea parțială, p_i, componentului i aflat în faza gazoasă în volumul total V în cantitatea de n_i moli, în baza relației :

$$[x_i] = p_i/RT$$

astfel că expresia (III–61) se transformă în :

$$K_c = \prod_{i=1}^{m} (p_i^{\nu_i})_e \, (RT)^{-\Delta n}$$

respectiv

$$K_c = K_p \, (RT)^{-\Delta n} \qquad \text{(III-62)}$$

unde $\Delta n = \sum_{i=1}^{m} \nu_i$, reprezintă variația numărului de moli în cazul reacției chimice în fază gazoasă.

Ținînd seama de izobara de reacție a lui van't Hoff

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}\left(1/RT\right)} = -\Delta H_p^0$$

Scanned with OKEN Scanner

și că :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}(1/RT)} = \frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}(1/RT)} + \Delta nRT \qquad (III-63)$$

rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}(1/RT)} = -(\Delta H_p^0 - \Delta nRT). \qquad (III-63\ a)$$

Dar, conform legii gazelor perfecte $\Delta nRT = \Delta(PV)$ și luînd în considerație ecuația de definiție a entalpiei

$$H = E + PV$$

rezultă :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}(1/RT)} = -\Delta E^\circ \qquad (III-64)$$

ΔE°, fiind energia internă standard de reacție a sistemului.

Cu acest rezultat, expresia (III−59 *b*) ne conduce la relația

$$E_A = (\Delta E^{\neq})^0 + RT \qquad (III-65)$$

unde $(\Delta E^{\neq})^0$ este energia internă standard de activare.

Întrucît se poate formula în baza expresiei (III−63 *a*) :

$$\Delta H^{\neq} = \Delta E^{\neq} + \Delta n^{\neq} RT$$

$\Delta n^{\neq}$ fiind variația numărului de moli la formarea complexului activat din moleculele reactante, se obține

$$\Delta H^{\neq} = E_A + (\Delta n^{\neq} - 1)\, RT \qquad (III-66)$$

Deoarece în cazul reacțiilor monomoleculare $\Delta n^{\neq} = 0$, la cele bimoleculare $\Delta n^{\neq} = -1$ și la cele trimoleculare $\Delta n^{\neq} = -2$, observăm că $-(\Delta n^{\neq} - 1)$, reprezintă de fapt molecularitatea reacției respective. Comparînd expresiile (III−65) și (III−66) rezultă că :

$$E_A > \Delta E^{\neq} \geqslant \Delta H^{\neq}$$

Înlocuind valoarea $\Delta H^{\neq}$ din ecuația (III−66), în expresia (III−57), pentru constanta de viteză, se obține :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c / R\right] \exp\left[-(\Delta n^{\neq} - 1)\right] \exp\left(-E_A/RT\right) \qquad (III-67)$$

care ne arată că expresia exactă pentru factorul preexponențial din relația lui Arrhenius se prezintă sub forma :

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c / R\right] \exp\left[-(\Delta n^{\neq} - 1)\right]$$

sau, folosind relația $-(\Delta n^{\neq} - 1) = m$, pentru molecularitatea reacției chimice respective din faza gazoasă, se obține :

$$A = \frac{k_B T}{h} \exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c / R\right] \exp(m). \qquad (III-68)$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd acest rezultat cu expresia (III−57 *a*), observăm că corecţia e^m este destul de mică, cel mult de ordinul zecilor, astfel că interpretarea prezentată mai înainte privind semnificaţia entropiei standard de activare nu-şi pierde valabilitatea şi poate fi folosită pentru caracterizarea structurii complexului activat, în comparaţie cu a moleculelor reactante, ţinîndu-se seama că ordinul de mărime pentru $\frac{k_B T}{h} \cong 10^{13}$ sec^{-1}, în timp ce pentru $Z^0_{AB} \cong 10^{11} - 10^{12}$l mol^{-1}s^{-1}, resp. $10^{14} - 10^{15}$ cm^3 mol^{-1}s^{-1}.

Rezultă prin urmare că:

$$\exp\left[(\Delta S_0^{\neq})_c / R\right] \cong P \qquad \text{(III−69)}$$

dacă starea standard aleasă pentru entropia de activare este mol/cm^3.

III.5. REACŢII TRIMOLECULARE

După cum s-a mai arătat, se pot deosebi în fază gazoasă în principiu două tipuri de reacţii trimoleculare, caracterizate de constante de viteză de ordinul III, reacţii de recombinare a particulelor active (atomi sau radicali liberi)

$$\dot{R} + \dot{R}_1 + M \rightarrow RR_1 + M \qquad \text{(III−70)}$$

în care particula M are rolul de a prelua energia eliberată la formarea legăturii chimice din molecula RR_1, în vederea stabilizării acesteia şi reacţiile „trimoleculare“ clasice, care decurg cu participarea moleculei NO

$$_2NO + X_2 \rightarrow {}_2NOX$$

în care X_2 poate fi O_2, Cl_2, Br_2 sau H_2.

Recent s-au adăugat la această listă de procese trimoleculare şi reacţiile :[26]

$$_2I + H_2 \rightarrow {}_2HI \qquad (E_A = -5{,}31 \pm 0{,}085 \text{ kcal/mol})$$

şi

$$CH_3NO + {}_2NO \rightarrow \dot{C}H_3 + N_2 + \dot{N}O_3$$

Înainte de a încerca o explicare teoretică a reacţiilor trimoleculare, vom prezenta, pe scurt, cîteva constatări experimentale mai importante privind desfăşurarea acestor procese.

În cazul recombinării bimoleculare a două particule active (atomi sau radicali) se produce o specie moleculară conţinînd întreaga energie eliberată la formarea noii legături chimice, constituind prin urmare o particulă „activată chimic“. În consecinţă, dacă această energie nu este disipată, particula va suferi din nou o disociere unimoleculară. Dacă prin reacţia de recombinare bimoleculară se formează o moleculă biatomică, atunci întreaga energie rămîne concentrată asupra singurei legături prezente în moleculă, astfel că aceasta se va descompune spontan, dacă nu se ciocneşte cu o a „treia particulă“ în decursul duratei unei vibraţii (de ordinul 10^{-13} sec). Ţinînd seama de durata de viaţă a emisiei radiative electronice (10^{-8} sec), aceasta va juca un rol cu totul subordonat în procesul de stabilizare a moleculei biatomice. Prin urmare, în acest

caz stabilizarea prin ciocnire rămîne cea mai probabilă cale pentru stabilizarea moleculei biatomice noi formate.

Dacă în cazul recombinării bimoleculare se formează o moleculă poliatomică, cu mai multe legături chimice, atunci energia de recombinare se poate distribui liber de-a lungul tuturor legăturilor, devenind prin aceasta posibilă o autostabilizare a moleculei poliatomice formate.

Din această cauză reacțiile de recombinare a atomilor sînt sigur trimoleculare, în timp ce deja reacția de recombinare a radicalilor etilici poate decurge și bimolecular. În schimb, reacția de recombinare a radicalilor metilici în prezența de acetonă

$$\dot{C}H_3+\dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$$

are după Kistiakovsky și Roberts [15] o comportare intermediară, constanta de viteză efectivă fiind dată de o expresie de forma

$$k_{ef}=k_2/(1+4{,}6/p)$$

unde k_2 este o constantă de viteză bimoleculară, iar p presiunea sistemului.

Există, de asemenea, studii experimentale care atestă că în cazul reacției de recombinare a atomilor, eficacitatea procesului depinde de natura celei de a treia particule prezente [17].

În ceea ce privește reacțiile trimoleculare clasice cu participarea oxidului de azot, în decursul timpului au fost formulate o serie de ipoteze pentru explicarea acestor reacții. Indiferent de ipoteza formulată, se admite formarea unui produs intermediar de viață foarte scurtă, înlesnindu-se prin aceasta ciocnirea cu a treia particulă care să conducă la formarea produsului de reacție. În ceea ce privește natura produsului intermediar existau la început destule contradicții și abia studii mai aprofundate asupra comportării oxidului de azot au arătat că NO poate coexista cu o formă dimeră în cantitate foarte mică, determinată de legea acțiunii maselor.

$$_2NO \rightleftharpoons (NO)_2$$

Gershinowitz și Eyring [28], studiind teoretic acest echilibru, au găsit pentru căldura de formare a dimerului $(NO)_2$ din monomer, valoarea de -8 kcal/mol.

Prin aceasta se poate explica scăderea concentrației dimerului cu creșterea temperaturii și admițînd desfășurarea în etape a procesului trimolecular, cu preechilibru:

$$_2NO \overset{K}{\rightleftharpoons} (NO)_2$$

$$(NO)_2+X_2 \xrightarrow{k_3} {}_2NOX$$

se poate exprima viteza de reacție prin relația:

$$2\frac{d[NOX]}{dt}=k_2K[NO]^2[X_2]=k_3[NO]^2[X_2] \qquad (III-71)$$

care ne arată că constanta de viteză experimentală k_3 este dată de produsul dintre o constantă de viteză bimoleculară și o constantă de echilibru. O consecință a acestui fapt poate fi o valoare mică, chiar negativă a energiei aparente de activare a reacțiilor trimoleculare cu preechilibru. Date experimentale confirmă

Scanned with OKEN Scanner

această concluzie, după cum rezultă din valorile energiilor de activare experimentale, redate în tabelul III-6 [29].

Tabela III-6

Reacții trimoleculare

Reacția	Factorul preexponențial, log A, în litri^2·mol^{-2}·sec^{-1}	Energia de activare kcal/mol
$_2NO+O_2\rightarrow{}_2NO_2$	3,02	−1,1
$_2NO+Cl_2\rightarrow{}_2NOCl$	3,66	3,7
$_2NO+Br_2\rightarrow{}_2NOBr$	3,5	0(?)
$_2NO_2+M\rightarrow N_2O_4+M$	6,5	−2,3
$H+H+M\rightarrow H_2+M$	10,0	0(?)
$H+O_2+M\rightarrow H\dot{O}_2+M$	7,1	0(?)
$Br+Br+M\rightarrow Br_2+M$	[He] 9,14	0(?)
	[Ar] 9,4	−1,5
$I+I+M\rightarrow I_2+M$	[He] 9,23	0(?)
	[I_2] 7,8	−4,4
$\dot{O}+O_2+M\rightarrow O_3+M$	[O_2] 7,78	−0,6

Într-adevăr, pornind de la expresia (III−71) se poate formula :

$$\frac{\mathrm{d}\ln k_3}{\mathrm{d}\,(1/RT)}=\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}\,(1/RT)}+\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}\,(1/RT)}$$

respectiv :

$$E_A^{III}=E_A^{II}+(\Delta H^0)_c \qquad (III-72)$$

adică :

$$E_A^{III}=E_A^{II}+\Delta E^0$$

adică energia de activare a procesului trimolecular, E_a^{III}, este dată de suma dintre energia de activare, E_A^{II}, de obicei mică, a reacției bimoleculare dintre complexul binar, format în procesul de preechilibru, cu cea de a treia particulă și energia internă standard a complexului de preechilibru ΔE^0, care, obișnuit, va avea o valoare negativă fiind vorba de un proces de combinare.

III.5.a. Extinderea teoriei activării prin ciocnire

Aplicarea teoriei activării prin ciocnire, utilizînd modelul sferelor rigide, strict vorbind nu este posibilă, deoarece contactul a două molecule aflate într-o ciocnire elastică este mult prea scurt pentru ca să existe o probabilitate de ciocnire și cu o a treia particulă. Din această cauză s-a admis formarea unui „produs intermediar instabil" (numit de Trautz [30] „cvasimolecula"), dar cu o durată de viață suficient de mare pentru ca el să poată fi ciocnit de o a treia moleculă, participantă la reacție. Cu alte cuvinte, ciocnirea triplă este de fapt

descompusă în două ciocniri consecutive bimoleculare. Se observă că acest model permite, de asemenea, și explicarea coeficientului de temperatură mic sau chiar subunitar al reacțiilor trimoleculare. Într-adevăr, durata de viață mijlocie a produsului intermediar scade cu creșterea temperaturii, reducîndu-se prin aceasta și probabilitatea angajării perechii de ciocnire într-o ciocnire triplă; în schimb, crește numărul absolut al ciocnirilor bimoleculare astfel că o suprapunere a acestor două efecte opuse, în funcție de natura reactanților, poate explica orice coeficient de temperatură al reacțiilor trimoleculare.

Un calcul exact al numărului de ciocniri triple, conform modelului formulat mai sus, nu este posibil deoarece nu se cunoaște durata de viață a perechii de ciocnire, formată în prima ciocnire bimoleculară. Din această cauză se întîlnesc în literatura de specialitate o serie de propuneri pentru calculul numărului de ciocniri triple.

Bodenstein [30a] admite că ciocnirea triplă va interveni în momentul în care distanța dintre perechea de molecule spre care se îndreaptă a treia particulă este mai mică decît σ_c, diametrul acestei ultime particule. Ținînd seama că distanța medie dintre două ciocniri bimoleculare succesive este dată de drumul liber mijlociu, λ, putem formula pentru probabilitatea ciocnirii triple expresia:

$$Z_3 = \frac{\sigma_c}{\lambda} Z_{AB}. \qquad (III-73)$$

Înlocuind valorile lui $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_c \sigma_c^2}$ și a lui Z_{AB} și ținînd seama că datorită impreciziei calculelor putem admite $\sigma_A \sim \sigma_B \sim \sigma_C$, astfel încît obținem în final:

$$Z_3 = N_A N_B N_C \sqrt{2}\sigma^5 \left(\frac{8\pi^3 k_B T}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (III-74)$$

N_A, N_B și N_C reprezentînd numărul respectiv de molecule în unitate de volum (cm^3) și μ masa redusă a complexului de ciocnire.

În literatura de specialitate se întîlnesc o serie de expresii pentru calcularea numărului ciocnirilor triple, mai mult sau mai puțin precise decît expresia formulată de Bodenstein.

Astfel Tolman [31], introducînd un diametru de interacțiune δ, mai puțin clar definit, propune relația:

$$Z_3 = N_A N_B N_C 4\pi \sigma_{AB}^2 \sigma_{BC}^2 \delta \, (8\pi k_B \mathrm{I})^{1/2} \left(\frac{1}{\mu_{AB}^2} + \frac{1}{\mu_{BC}^2}\right)$$

în timp ce Steiner [32] admite formarea unui complex intermediar binar instabil cu durata de viață, τ, care poate fi corelată cu viteza relativă medie $\bar{r}$ a celor două particule $\tau = \frac{\sigma}{\bar{r}}$, ajungînd la relația:

$$Z_3 = 54\sqrt{3}\pi \frac{k_B T}{m} \sigma^4 \tau N_A N_B N_C$$

în care σ și m reprezintă respectiv diametrele și masele moleculare medii pentru cele trei particule A, B și C.

Bineînțeles, că indiferent de expresia folosită pentru aflarea numărului de ciocniri triple, problema care se pune la aplicarea teoriei activării prin ciocnire

Scanned with OKEN Scanner

este, dacă numărul de ciocniri astfel calculat este suficient de mare pentru explicarea vitezei de reacție.

Astfel, admițînd ipoteza lui Bodenstein pentru calculul ciocnirilor triple, se poate face o evaluare aproximativă privind ordinul de mărime al acestora. Vom avea, ținînd seama de ordinul de mărime al diametrului molecular și al drumului liber mijlociu în condiții normale :

$$\frac{Z_3}{Z_{AB}} \cong \frac{\sigma}{\lambda} \sim \frac{10^{-8}}{10^{-5}}$$

adică :

$$Z_3 = 10^{-3} Z_{AB}$$

Din totalul numărului de ciocniri triple ne vor interesa însă numai ciocnirile C→(AB), adică numai o treime, dacă admitem că s-au utilizat concentrații echimoleculare ale reactanților. Suplimentar se poate presupune că nu vor fi eficace decît acele ciocniri triple, la care cea de a treia particulă întîlnește complexul binar sub un unghi favorabil de ciocnire, astfel că putem considera în general :

$$Z_3 \sim 10^{-4} - 10^{-5} Z_{AB} \qquad (III-75)$$

După Bodenstein [33] de exemplu, numărul ciocnirilor bimoleculare în cazul reacției de formare a bioxidului de azot :

$$_2NO + O_2 \rightarrow {}_2NO_2$$

este egal cu :

$$Z_{NO,O_2} \cong 5 \cdot 10^9 \cdot \frac{2}{3} \cdot 10^{19} \sim 3 \cdot 10^{28} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

unde $5 \cdot 10^9$ reprezintă numărul de ciocniri ale unei molecule O_2, iar $2/3 \cdot 10^{19}$, numărul moleculelor de O_2 într-un cm^3 din amestecul echimolecular de reacție, adică la o presiune parțială de 1/3 atm. Rezultă atunci :

$$Z_3 \cong 3 \cdot 10^{24} \text{ cm}^6 \text{molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

Experimental Bodenstein a găsit pentru aceleași condiții de temperatură și presiune $7 \cdot 10^{19}$ cazuri de reacție.

Prin urmare, numărul ciocnirilor triple calculat în acest mod este suficient de mare pentru explicarea desfășurării reacțiilor trimoleculare în lumina teoriei activării prin ciocnire, astfel că apare justificată extinderea relației respective și asupra acestui tip de reacții simple în fază gazoasă,

$$k_3 = PZ_3^0 \exp(-E_A/RT) \qquad (III-76)$$

bineînțeles cu menținerea acelorași observații privind utilitatea acestei expresii pentru calcule teoretice exacte.

Admițînd $\sigma \sim 3$Å (respectiv $\tau = 10^{-12}$ sec) și mase moleculare mici, de ordinul zecilor, pentru particulele participante la reacție, cît și temperatura de 300 °K, se poate evalua pentru numărul specific de ciocniri triple valoarea de :

$$Z_3^0 = \frac{Z_3}{N_A N_B N_C} \sim 10^{-32} - 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{molec}^{-2} \text{sec}^{-1}. \qquad (III-77)$$

Scanned with OKEN Scanner

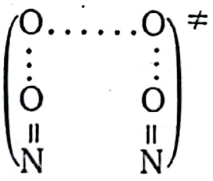
Comparînd această valoare cu numărul specific de ciocniri bimoleculare $Z^0_{AB} \sim 10^{-10} - 10^{-9}$ cm^3 molec^{-1} sec^{-1}, și ținînd seama că numărul particulelor într-un cm^3, în condiții normale, este egal cu $N_L = 2{,}69 \cdot 10^{19}$, se observă că numai la presiuni mai mari de ~30 atm, factorul de frecvență trimolecular poate deveni comparabil cu cel bimolecular. Din această cauză, la presiuni normale numai reacții chimice cu energie de activare foarte mică vor avea o oarecare probabilitate de a decurge trimolecular.

III.5.b. **Extinderea teoriei complexului activat**

Extinderea teoriei stării de tranziție la reacții trimoleculare conduce la relația :

$$k_3 = \varkappa \frac{k_B T}{h} \frac{F^{\neq}}{F_A \cdot F_B \cdot F_C} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right). \qquad \text{(III-78)}$$

Această expresie a fost verificată de Gershinowitz și Eyring[28], prin comparare cu datele experimentale ale lui Bodenstein, pentru reacția dintre oxidul de azot și oxigen, presupunînd pentru complexul intermediar structura redată mai jos și admițînd rotația liberă în jurul legăturii $-O-O-$.



În acest caz vom putea formula în ipoteza că coeficientul de transmisie $\varkappa = 1$:

$$k_3 = \frac{k_B T}{h} \frac{F^{\neq}}{F^2_{NO} F_{O_2}} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

Funcțiile de partiție globale vor fi date de relațiile :

$$F_{NO} = f_t^3 f_r^2 f_v = \frac{(2\pi m_{NO} k_B T)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{8\pi I_{NO} k_B T}{h^2 \sigma_{NO}}\right) [1 - \exp\left(-h\nu_{NO}/k_B T\right)]^{-1}$$

$$F_{O_2} = f_t^3 f_r^2 f_v = \frac{(2\pi m_{O_2} k_B T)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{8\pi^2 I_{O_2} k_B T}{h^2 \sigma_{O_2}}\right) ([1 - \exp\left(-h\nu_{O_2}/k_B T\right)]^{-1}$$

$$F^{\neq} = f_t^{3} f_r^{3} f_v^{(3\times 6-7)} =$$

$$= \frac{(2\pi m^{\neq} k_B T)^{3/2}}{h^3} \left(\frac{8\pi^2 \left(8\pi^3 A^{\neq} B^{\neq} C^{\neq}\right)^{1/2} (k_B T)^{3/2}}{h^3 \sigma^{\neq}}\right) \prod^{11} [1 - \exp\left(-h\nu^{\neq}/k_B T\right)]^{-1}.$$

Efectuînd calcule aproximative ajungem la expresia :

$$k_3 = \frac{k_B T}{h} \frac{f_t^3 f_r^3 f_v^{11}}{f_t^9 f_r^6 f_v^3} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

respectiv :

$$k_3 = \frac{k_B T}{h} \frac{f_v^8}{f_t^6 f_r^3} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

Scanned with OKEN Scanner

adică :

$$k_3 \sim 10^{13} \frac{1}{10^{48} 10^3} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

$$\sim 10^{-38} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad (III-79)$$

Comparînd cu valoarea normală a factorului preexponențial pentru reacția trimoleculară dintre atomi

$$k_3 = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{f_t^3 f_r^3 f_v^2}{f_t^9} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right)$$

respectiv

$$k_3^0 \sim 10^{-32} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}. \qquad (III-80)$$

Tabela III-7

Reacția $_2NO + O_2 \rightarrow {}_2NO_2$

T, °K	$k_3 \cdot 10^{-6}$ cm^6 moli^{-2} sec^{-1}	
	Calculat	Experimental (34)
80	86,0	43,8
143	16,2	20,2
228	5,3	10,1
300	3,3	7,1
413	2,2	4,0
564	2,0	2,8
613	2,1	2,8
662	2,0	2,9

se găsește pentru factorul steric al reacției o valoare $P = 10^{-6}$. Totodată, este confirmată egalitatea între factorul preexponențial obținut în cazul reacției trimoleculare dintre atomi și numărul specific de ciocniri triple, astfel că se verifică din nou conexiunea dintre teoria activării prin ciocnire și a stării de tranziție.

Calcule exacte efectuate de Gershinowitz și Eyring au condus pentru constanta de viteză la valorile redate în tabelul III-7[5], care, în comparație cu valorile experimentale obținute de Bodenstein, arată o concordanță mulțumitoare.

În concluzie, se poate deci afirma că extinderea teoriilor cinetice a activării prin ciocnire și a complexului activat conduce la rezultate mulțumitoare și în cazul reacțiilor trimoleculare.

III.6. REACȚII MONOMOLECULARE

Discutînd critic rezultatele experimentale din literatura de specialitate, Z. Simon [35] arată că se pot deosebi în principiu două tipuri de reacții monomoleculare : reacții de izomerizare și reacții de descompunere. Reacțiile de descompunere monomoleculare trebuie însă analizate cu mare atenție, deoarece adeseori ele sînt doar de ordinul I, mecanismul de reacție fiind cu mult mai complex, multe din reacțiile de descompunere considerate la început monomoleculare, dovedindu-se la o analiză mai atentă că decurg după un mecanism de reacție în lanț, ca de exemplu descompunerea pentaoxidului de azot, a azometanului și majoritatea reacțiilor de piroliză a hidrocarburilor.

Scanned with OKEN Scanner

Datele experimentale obținute pînă în prezent arată că reacțiile monomoleculare se caracterizează prin energii de activare foarte mari și factorii preexponențiali variind în limite foarte largi, după cum se observă din figura III-7 și din cele cîteva exemple trecute în tabela III–8 [36]. De asemenea, s-a găsit în majoritatea cazurilor o puternică dependență de presiune a vitezei de reacție.

Dependența de presiune a vitezei de reacție a fost găsită la majoritatea reacțiilor monomoleculare, iar pentru exemplificare se redă în fig. III-8 după Schneider și Rabinovitch [37] dependența de presiune a constantei de viteză pentru reacția de izomerizare:

$$CD_3NC \rightarrow CD_3CN$$

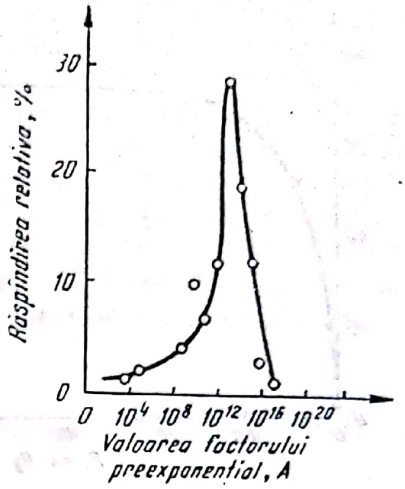


Fig. III-7. Distribuția după ordinul de mărime al factorilor preexponențiali la reacțiile de ordin I.

Tabela III-8

Reactanți	Produși	log. A (A în sec^{-1})	E_a Kcal/mol
A. Izomerizări			
Ciclopropan	Propilenă	15,17	65,0
d-Pinen	Allocimen	13,8	42,7
Ciclobutenă	1,3-Butadină	13,08	32,5
Cis-isostilben	Trans-isostilben	12,78	42,8
Cis-cianostiren	Trans-cianostiren	11,60	46,0
2,2-diamino-6', 6 dimetil-difenil	Racemizare	10,37	45,1
Dimetilmaleat	Dimetilfumarat	5,11	26,5
B. Descompuneri monomoleculare cu formare de produși moleculari			
CH_3CH_2-Cl*	C_2H_4+HCl	14,6	60,8
CCl_3-CH_3*	$CCl_2=CH_2+HCl$	12,5	47,9
CH_3CH_2-Br*	C_2H_4+HBr	12,86	52,3
$CH_2=CH-O-C_2H_5$	$C_2H_4+CH_3CHO$	11,43	43,8
Ciclohexenă	C_2H_4+butadienă	12,9	57,5
N_2O_4	NO_2	16,0(?)	13,0
Etilacetat	$CH_3COOH+C_2H_4$	12,5	47,8
C. Descompuneri monomoleculare cu formare de radicali liberi			
$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5-\dot{C}H_2+H$	12,32	77,5
C_6H_5Br	$\dot{C}_6H_5+Br$	13,3	70,9
N_2H_4	$_2\dot{N}H_2$	12,6	60,0
CH_3OOCH_3	$_2CH_3\dot{O}$	15,4	36,1
CH_3ONO	$CH_3\dot{O}+NO$	13,25	36,4
C_2H_6	$_2\dot{C}H_3$	17,3(?)	84
N_2O_5	NO_2+NO_3	14,8±1,5	21±2

* Este foarte probabil ca la o analiză mai atentă aceste reacții să se prezinte ca reacții în lanț.

Scanned with OKEN Scanner

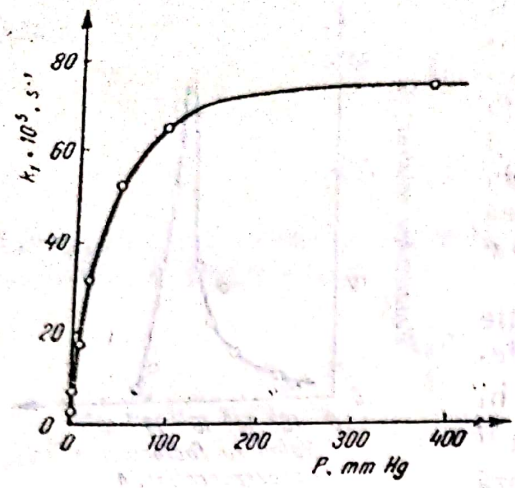


Fig. III-8. Dependența de presiune a vitezei reacțiilor chimice monomoleculare. (Exemplificată pentru o reacție de izomerizare).

care ne arată că cu creșterea presiunii constanta de viteză tinde către o valoare maximă, constantă, k_1^{∞}.

După cum se observă și din figura III-7, majoritatea reacțiilor monomoleculare au factorul de frecvență cuprins între limitele de $10^{12}-10^{14}$ sec^{-1}, totuși se cunosc suficient de multe reacții care au valoarea factorului de frecvență cu mult sub sau deasupra acestor limite.

III.6.a. Extinderea teoriei activării prin ciocnire

Luînd în considerare că reacțiile monomoleculare sînt, fie reacții de izomerizare, fie reacții de descompunere în molecule stabile sau radicali liberi, se poate presupune și în acest caz că moleculele reactante trebuie să posede energia necesară rearanjării legăturilor chimice pentru a putea suferi transformarea chimică respectivă. Chiar dacă în unele cazuri sursa de energie poate fi de natură luminoasă sau ionizantă (procese fotochimice sau radiochimice), totuși în majoritatea cazurilor ea este de natură termică, adică generată de ciocniri. *Astfel apare de la început problema extinderii teoriei activării prin ciocnire asupra reacțiilor monomoleculare și anume de a aduce în concordanță ordinul I al reacției cu dependența de concentrație a ciocnirilor moleculare.* După cum a arătat F. A. Lindemann [38], singura cale posibilă este de a admite un mecanism complex pentru desfășurarea reacțiilor monomoleculare.

Mecanismul de reacție propus, cuprinde trei etape elementare:

$$\text{activarea}: \quad A + M \xrightarrow{k_2} A^* + M$$

$$\text{dezactivarea}: \quad A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M \qquad \text{(III-81)}$$

și procesul unimolecular: $A^* \xrightarrow{k_1}$ produși.

În acest mecanism, care a fost formulat aici mai generalizat, decît în lucrarea originală a lui Lindemann, M reprezintă orice moleculă stabilă din sistem (moleculă de reactant, produs de reacție sau gaz inert adăugat) care prin ciocnire cu moleculele reactante, le pot transmite energia de activare necesară. Ținînd seama de faptul că procesul de activare este caracterizat de o barieră energetică

(și poate chiar și de un factor sferic) și că A^* nu reacționează imediat după formare, întrucît este necesară concentrarea energiei de activare asupra legăturilor ce se rearanjează, trebuie luată în considerare și dezactivarea prin ciocnire, iar $k_{-2} \gg k_2$, deoarece procesul de dezactivare nu este legat de nici o barieră energetică și nici de poziții sterice favorabile. Datorită acestui fapt, în condiții normale de presiune, concentrația moleculelor activate va fi foarte mică și practic poate fi considerată constantă, ceea ce constituie „ipoteza stării staționare" pentru produși intermediari instabili, formulată pentru prima dată de Bodenstein [39]. Pe baza mecanismului de reacție al lui Lindemann se pot formula următoarele ecuații de viteză pentru formarea moleculelor active intermediare și a produșilor de reacție:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_2[A][M] - k_{-2}[A^*][M] - k_1[A^*] \qquad (III-82)$$

și

$$W = k_1[A^*]$$

unde W prezintă viteza de formare a produșilor de reacție.

Rezolvarea exactă a acestui sistem de ecuații diferențiale este destul de dificilă, dar admițînd pentru produsul intermediar, molecula activată A^*, ipoteza stării staționare $\frac{d[A^*]}{dt} \equiv 0$ se poate afla concentrația staționară a acestuia:

$$[A^*] = \frac{k_2[A][M]}{k_1 + k_{-2}[M]}$$

și introducînd în ecuația de viteză pentru produșii de reacție se obține în final expresia:

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2[M]}{k_1 + k_{-2}[M]}[A] \qquad (III-83)$$

întrucît în acest caz viteza de formare a produșilor devine egală cu viteza de consum a moleculelor reactante.

În funcție de presiunea sistemului se pot discuta două cazuri limită. La presiuni suficient de mari vom avea $k_{-2}[M] \gg k_1$, astfel că expresia (III−83) devine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}}[A] \quad \text{resp.} \quad k_{exp.}^{\infty} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} \qquad (III-83\ a)$$

adică la presiuni mari teoria lui Lindemann prezice o cinetică formală de ordin I a reacțiilor monomoleculare, întrucît concentrația moleculelor activate este determinată numai de echilibrul dintre procesele bimoleculare de activare și dezactivare în fază gazoasă. Probabilitatea ciocnirilor la presiuni mari fiind cu mult mai mare decît probabilitatea rearanjării legăturilor chimice în vederea formării produșilor de reacție, viteza de desfășurare a acestui proces chimic mult mai lent, devine determinantă pentru viteza de reacție globală, constanta de viteză fiind proporțională cu constanta k_1 a procesului monomolecular. Într-adevăr, raportul $\frac{k_2}{k_{-2}} = K$, reprezintă o constantă de echilibru, caracterizînd durata de viață medie a moleculelor activate.

La presiuni mai mici scade mult numărul ciocnirilor și deci și probabilitatea dezactivării prin ciocnire, concentrația moleculelor activate fiind determinată

de data aceasta, în primul rînd, de viteza procesului de activare și de viteza procesului de descompunere monomoleculară. Probabilitatea ciocnirilor fiind mult mai mică la presiuni joase, molecula activată va avea o durată medie de viață suficient de mare pentru rearanjarea legăturilor chimice, astfel că în aceste condiții procesul bimolecular de activare va deveni procesul mai lent, determinant de viteză. Putem deci admite în cazul presiunilor joase că $k_{-2}[M] \ll k_1$, astfel încît rezultă:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[M][A] \text{ resp. } k^0_{exp.} = k_2[M] \qquad (III-83b)$$

indicînd o dependență de presiune a constantei de viteză.

Discuția privind cazurile limită ale mecanismului Lindemann pentru reacțiile monomoleculare, permite formularea pe lîngă „ipoteza stării staționare", a unei a doua reguli importante privind desfășurarea reacțiilor chimice complicate și anume: viteza proceselor chimice complicate va fi întotdeauna determinată de etapa cea mai lentă în condițiile de reacție date. Întrucît viteza diferitelor procese elementare depinde de condițiile de reacție, caracterul de etapă lentă în cazul reacțiilor complexe poate reveni oricărui dintre procesele elementare chimice sau chiar fizice, astfel că la majoritatea reacțiilor complicate, în funcție de condițiile de lucru, se vor putea deosebi mai multe cazuri limită.

În baza acestei reguli se poate arăta că la reacțiile monomoleculare, admițîndu-se mecanismul propus de Lindemann, treapta determinantă de viteză la presiuni mari va fi procesul monomolecular, în timp ce la presiuni joase, treapta determinantă de viteză devine procesul de activare prin ciocnire bimoleculară.

Totuși, chiar dacă la majoritatea reacțiilor monomoleculare a fost observată o serioasă influență a presiunii asupra vitezei de reacție, o modificare netă a ordinului de reacție încă nu a fost pusă sigur în evidență, decît în cazul reacției de cracare termică a etanului [40]. Variația observată a ordinului global de reacție de la 1/2 la 3/2 cu scăderea presiunii (fig. III-9), a fost pusă de autori în seama schimbării ordinului de reacție în procesul de inițiere monomolecular

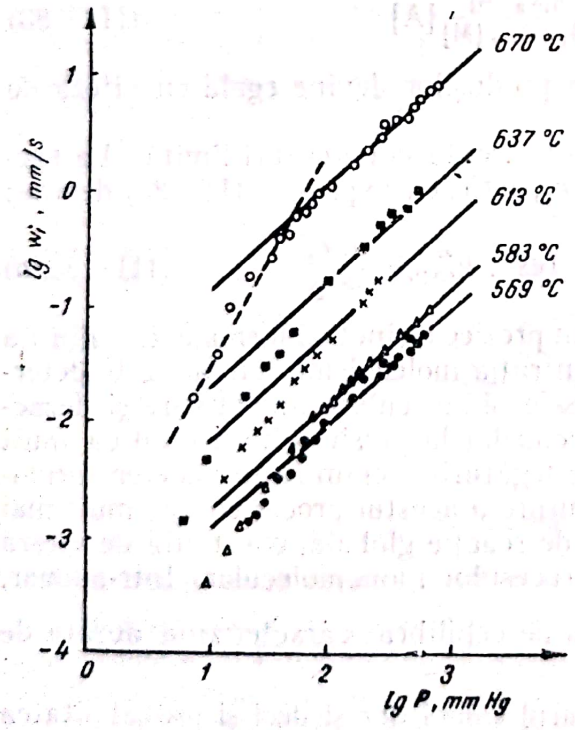


Fig. III-9. Variația cu presiunea a ordinului de reacție la cracarea etanului.

$$C_2H_6 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3$$

Descompunerea termică a etanului este însă o reacție în lanț, astfel că ar putea fi posibile și alte explicații pentru această modificare a ordinului de reacție.

Există o explicație plauzibilă pentru faptul că încă nu s-a putut pune în evidență o variație netă a ordinului de reacție cu variația presiunii. Ținînd seama că în procesele de

activare și dezactivare poate participa orice particulă din sistemul de reacție, la reacțiile de izomerizare [M] va rămîne constant, în timp ce în cazul reacțiilor de descompunere, în afara unor grade mai mari de transformare (și obișnuit studiile cinetice mai exacte fac apel doar la viteze inițiale de descompunere) [M] poate fi considerat practic constant, astfel că se poate presupune k_{-2} [M]$\sim k'_{-2}$ și k_2 [M]$\sim k'_2$ obținîndu-se în final expresia:

$$-\frac{d[A]}{dt} \cong \frac{k_1 k'_2}{k_1 + k'_{-2}} \quad [A] \qquad (III-84)$$

ceea ce ne arată că aparent reacțiile monomoleculare vor asculta pentru un mare interval de presiune de o legitate de ordinul I.

Luînd în considerare complexitatea ecuației de viteză deduse în baza mecanismului de reacție Lindemann pentru explicarea ordinului I al proceselor monomoleculare, se poate pune problema în ce măsură este posibilă o prezicere teoretică a valorilor celor trei constante de viteză: k_2, k_{-2} și k_1.

Constantele de activare și dezactivare vor fi constante specifice bimoleculare și luînd în considerare aspectele energetice și sterice vor fi date respectiv de expresiile:

$$k_2 = PZ^0_{AM} \exp(-E_a/RT)$$

și:

$$k_{-2} = Z^0_{A^*M}. \qquad (III-85)$$

Valoarea constantei de viteză k_1 depinde de rapiditatea cu care energia de activare a moleculei se poate acumula în legătura ce urmează a se transforma. Polanyi și Wigner au sugerat din această cauză, că factorul preexponențial din expresia lui k_1 trebuie să aibă același ordin de mărime ca și frecvența de vibrație a legăturii respective, adică să fie ordinul $10^{13}-10^{14}$ sec^{-1}.

Discutînd mai întîi cazul reacției, la presiuni mari, pentru care se aplică ecuația de viteză limită

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}} \quad [A]$$

aceasta trebuie să fie verificată de legea lui Arrhenius, astfel că plecînd de la relația:

$$k^{\infty}_{exp} = \frac{k_1 k_2}{k_{-2}}$$

putem formula

$$A_{exp} = \frac{\nu_1 PZ^0_{AM}}{Z^0_{A^*M}} \text{ resp. } A_{exp} \approx \nu_1 P \qquad (III-86)$$

întrucît numărul specific de ciocniri ale proceselor de activare și dezactivare vor fi practic egale, adică: $Z^0_{AM} \sim Z^0_{A^*M}$, astfel că rezultă:

$$A_{exp} \leqslant 10^{13}-10^{14} \text{ sec}^{-1}.$$

Pentru explicarea factorilor de frecvență experimentali mai mari decît cei prezișI în baza mecanismului lui Lindemann, Hinshelwood [41] pornind de la

Scanned with OKEN Scanner

ideea că obișnuit moleculele sînt complicate și că energia trebuie să se concentreze asupra unor anumite legături, admite distribuția energiei de activare pe mai multe grade de libertate, luînd în considerație și gradele de vibrație ale moleculelor. În acest caz, legea de distribuție a energiei, se prezintă sub forma [1]:

$$N_E = N \frac{(E_c/RT)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \exp\ (-E_c/RT) \qquad (III-87)$$

cu condiția ca $E_c \gg RT$ (ceea ce este valabil în cazul reacțiilor monomoleculare).

În această expresie N_E reprezintă numărul particulelor care au o energie mai mare decît E_c, iar n numărul gradelor de libertate. Ținînd seama de legea de distribuție a energiei pe mai multe grade de libertate, expresia pentru k_2 ia forma:

$$k_2 = PZ^0_{AM} \frac{(E_c/RT)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \exp\ (-E_c/RT) \qquad (III-85\ a)$$

astfel că factorul de frecvență experimental va deveni egal cu:

$$A_{exp} = \nu_1 P \frac{(E_c/RT)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \qquad (III-86\ a)$$

putîndu-se explica prin aceasta și valori mai mari ale lui A_{exp}.

Valoarea absolută a lui k_2 poate fi evaluată din datele experimentale pornind de la ecuația de viteză experimentală

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{exp}\ [A]$$

care, la compararea cu ecuația de viteză obținută, în baza mecanismului Lindemann, ne conduce la relația:

$$k_{exp} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_1 + k_{-2}[M]}. \qquad (III-88)$$

Inversînd relația (III–88) se găsește următoarea dependență lineară între constanta de viteză experimentală și concentrația [M]:

$$\frac{1}{k_{exp}} = \frac{k_{-2}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_2}\frac{1}{[M]} \qquad (III-89)$$

care ne indică că reprezentarea grafică a valorilor $1/k_{exp}$ în funcție de inversul presiunii (care este proporțională cu concentrația [M]) trebuie să conducă la o dreaptă cu pantă proporțională cu $1/k_2$. Din ordonata la origine se obține termenul $\frac{k_{-2}}{k_1 k_2}$ și ținînd seama de valoarea constantei k_2 calculată din panta dreptei, se poate evalua și raportul $\frac{k_1}{k_{-2}}$, care caracterizează eficacitatea relativă a procesului monomolecular.

Scanned with OKEN Scanner

În același timp, relația (III-89) ne arată că constanta de viteză efectivă a unei reacții monomoleculare depinde de contribuția în condițiile date a celor două constante limită pentru reacția la presiune mare și joasă:

$$\frac{1}{k_{exp}} = \frac{1}{k^{\infty}_{exp}} + \frac{1}{k^{0}_{exp}}.$$

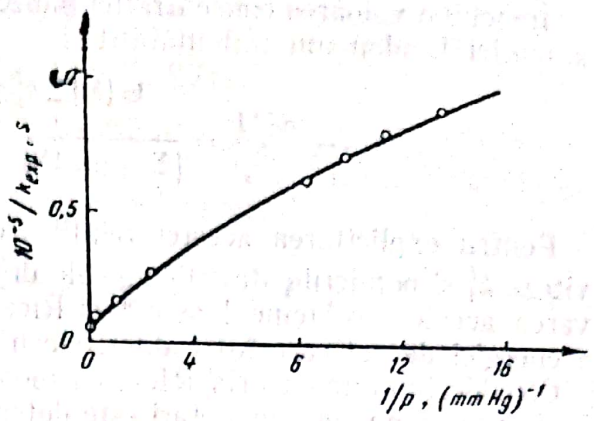


Fig. III-10. Dependența de inversul presiunii a $\frac{1}{k_{exp}}$ în cazul izomerizării CD_3NC[37].

Folosind această metodă pentru evaluarea constantei k_2, se găsește o concordanță mulțumitoare cu relația teoretică (III−85), dacă se admite $n/2$ egal cu $\frac{1}{2} - \frac{2}{3}$ din numărul total al gradelor de vibrație ale moleculelor reactante.

Luînd în considerare un domeniu mai mare de presiune, se observă însă că reprezentarea grafică a valorilor $1/k_{exp}$, în funcție de inversul presiunii totale, conduce la o dreaptă ușor curbată, indicînd că valoarea interceptului pentru $1/p=0$ depinde de presiune (fig. III-10).

Aceasta înseamnă în ipoteza independenței raportului k_{-2}/k_2 de presiune (ceea ce este foarte plauzibil), că k_1 trebuie să depindă de presiune. Constatarea aceasta prezintă unul din punctele slabe ale teoriei Lindemann-Hinshelwood și nu poate fi explicată, decît dacă se iau în considerație toate nivelele energetice ale moleculelor reactante. Întrucît energia de activare trebuie să se concentreze asupra legăturilor chimice, în procesul de transformare va juca un rol mare nu numai mărimea absolută a conținutului energetic al moleculei, dar și cu cît aceasta este mai mare decît energia de activare E_a.

Din această cauză o teorie mai completă a proceselor monomoleculare trebuie să țină seama de toate nivelele de excitare ale moleculei reactante și să atribuie constantelor de viteză k_1 valori separate pentru reactivitatea moleculelor activate în fiecare nivel energetic. Admițînd deci mai multe specii active A_i^a, din care numai una A_i^* este reactivă în cadrul unui nivel energetic dat, teoria îmbunătățită a proceselor monomoleculare conduce la expresia:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sum_i k_1^i [A_i^*] = \sum_i \frac{k_2 k_1^i [A_1^a][M]}{k_1^i + k_{-2}[M]}. \qquad (III-90)$$

Concentrația moleculelor activate în diferitele nivele energetice poate fi evaluată în baza legii statistice de distribuție Maxwell-Boltzmann, admițînd echilibrul termic[1].

$$[A_i^a] = [A] \frac{g_i \exp(-E_i/RT)}{\sum_j g_j \exp(-E_j/RT)}. \qquad (III-91)$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind valoarea concentrației moleculelor activate se obține expresia finală a teoriei Lindemann îmbunătățită :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2[M]\sum_i k_1^i g_i \exp(-E_i/RT)}{\left(\sum_i k_1^i + k_2[M]\right)\sum_j g_j \exp(-E_j/RT)}[A] \qquad (III-92)$$

Pentru explicitarea acestei relații trebuie evaluate separat constantele de viteză k_1^i și ponderile statistice g_j ale diferitelor nivele energetice. Pentru rezolvarea acestei probleme Kassel [42] și Rice și Ramsperger [43] admit o curgere liberă a energiei de activare între diferitele moduri normale ale moleculei reactante.

Considerînd după teoria RRK că molecula conține s oscilatori avînd aceeași frecvență, ν, energia unei stări este determinată de numărul cuantic respectiv i, adică $\varepsilon_i = ih\nu$, putîndu-se evalua astfel probabilitatea, p_i, ca o parte din această energie $\varepsilon_c = mh\nu$, să fie concentrată asupra acelui oscilator, care conduce la transformarea chimică. Presupunînd cuplarea oscilatorilor suficient de slabă pentru a putea considera fiecare oscilator independent, dar și suficient de puternică pentru a permite o curgere liberă a energiei între diferitele grade de libertate, se obține pentru probabilitatea concentrării energiei expresia :

$$P_i = \frac{i!\,(i-m+s-1)!}{(i-m)!\,(i+s-1)!}$$

în care $(i-m)$ reprezintă numărul nivelelor energetice ce pot contribui la energia critică ε_c și $s-1$ numărul oscilatorilor din care poate proveni această energie critică.

Presupunînd coeficientul de viteză al procesului de descompunere monomoleculară proporțional cu p_i și ținînd seama că pentru un număr mare de nivele energetice se obține :

$$P_i \to \left(1 - \frac{m}{i}\right)^{s-1} \quad \text{dacă } i \to \infty$$

iar raportul m/i poate fi exprimat în funcție de energiile molare

$$\frac{m}{i} = \frac{mh\nu}{ih\nu} = \frac{E_c}{E_i}$$

se obține în cazul unui sistem necuantificat pentru constanta de viteză expresia :

$$k_1^i = G\left(1 - \frac{E_c}{E_i}\right)$$

unde G este o constantă de proporționalitate.

Ponderea statistică atît pentru g_i cît și g_j este dată de o expresie de probabilitate de tipul :

$$g_k = \frac{(K+s-1)!}{K!\,(s-1)!}.$$

Referindu-ne în continuare la reacția la presiune ridicată cînd $k_{-2}[M] \gg \sum_i k_i$, se obține plecînd de la expresia (III−92) relația :

$$k_1^\infty = \frac{\sum k_1^i g_i \exp(-E_i/RT)}{\sum g_j \exp(-E_j/RT)} \qquad (III-93)$$

și înlocuind valorile lui k_1^i, g_i și g_j se găsește în final :

$$k_1^\infty = G \exp(-E_c/RT)$$

Dacă se consideră cazul general al reacțiilor monomoleculare, se obține o expresie mult mai complicată, care conduce după autorii teoriei la următoarea legătură între energia de activare experimentală E_a și energia E_c :

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k_{exp}}{\mathrm{d}T} = E_c - (s-1)RT. \qquad (III-94)$$

Această expresie ne arată că energia de activare a prccesului monomolecular va scădea cu micșorarea presiunii, de la valoarea E_c valabilă pentru presiuni ridicate, către valori mai mici, date de expresia (III – 94), iar această scădere va fi cu atît mai mare, cu cît moleculele reactante sînt mai complicate.

Urmărind același scop, Slater [44] presupune că curgerea liberă a energiei între diferitele grade de libertate de vibrație este interzisă, astfel că rezultă o torsionare a legăturii chimice care poate duce la ruperea acesteia. Spre deosebire de teoria RRK, în teoria Slater oscilatorii armonici specifici vibrațiilor de-a lungul legăturilor chimice au frecvențe diferite.

Cu toate că folosește ipoteze diferite, expresiile deduse de Slater sînt destul de asemănătoare cu relațiile formulate de teoria RRK, constanta de viteză la presiune înaltă, de exemplu, fiind dată de o formulă de tipul :

$$k_1^\infty = \bar{\nu} \exp(-E_c/RT) \qquad (III-95)$$

unde $\bar{\nu}$ este o frecvență medie ponderală a moleculei :

$$\bar{\nu} = \left[\frac{\Sigma a_{1i}^2 \nu_i^2}{\Sigma a_{1i}^2} \right]^{1/2}$$

α_{1i} fiind matricea de transformare a unei coordonate critice într-o coordonată normală. Constanta procesului de descompunere monomoleculară după Slater este dată de expresia de tipul :

$$k_1 = \bar{\nu} \left(1 - \frac{E_c}{E}\right)^{n'-1}$$

găsindu-se prin aceasta o semnificație pentru factorul de proporționalitate G din teoria lui Kassel. Mărimea n' din expresia lui Slater este însă diferită de s, fiind egală cu $n' = (2s-1)$, astfel că dependența energiei de activare de presiune se oglindește într-o relație de tipul :

$$E_a = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln k_{exp}}{\mathrm{d}T} = E_c - \frac{1}{2}(n'-1)RT. \qquad (III-96)$$

Slater subliniază că diferența între n' și s din teoria RRK rezultă din diferența criteriilor folosite pentru realizarea energiei critice E_c și pentru frecvența de vibrație a oscilațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

III.6.b. Aplicarea teoriei stării de tranziție

Orice încercare de aplicare a teoriei complexului activat la reacții monomoleculare se lovește de la început de o mare dificultate. Este vorba de a defini exact structura stării de tranziție, care nu poate fi prea diferită de cea a moleculelor reactante. În afară de aceasta se poate pune la îndoială „ipoteza stării de echilibru", admisă pentru a se putea evalua concentrația complexului activat, ținîndu-se seama de faptul că procesul de activare prin ciocnire decurge separat de procesul de distribuție a energiei de-a lungul legăturilor. Admițînd că în starea de tranziție lungimea legăturilor chimice este modificată față de a moleculelor normale, constanta de viteză a proceselor monomoleculare va fi dată de expresia :

$$k_1 = \varkappa \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{(A^{\neq} \cdot B^{\neq} \cdot C^{\neq})^{1/2} \cdot f_v^{\neq}}{(A \cdot B \cdot C)^{1/2} f_v} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right) \qquad (III-97)$$

întrucît masa moleculelor inițiale și a complexului activat este aceeași. Exprimînd funcțiile de partiție de vibrație se obține :

$$k_1 = \varkappa \frac{k_B T}{h} \left(\frac{A^{\neq} \cdot B^{\neq} \cdot C^{\neq}}{A \cdot B \cdot C}\right)^{1/2} \frac{\prod^{3n-7} [1-\exp(h\nu^{\neq}/k_B T)]^{-1}}{\prod^{3n-6} [1-\exp(-h\nu/k_B T]^{-1}} \exp\left(-E_0^{\neq}/RT\right). \qquad (III-97\ a)$$

Cu toate că sînt dificile calculele exacte privind momentele de inerție ale complexului activat $A^{\neq}$, $B^{\neq}$ și $C^{\neq}$ în raport cu cele trei axe principale de revoluție, totuși este destul de probabil ca acestea să nu difere ca ordin de mărime în raport cu momentele de inerție corespunzătoare ale moleculei reactante. De asemenea, și funcțiile de partiție de vibrație vor avea același ordin de mărime (fiind unitare, întrucît $h\nu \gg k_B T$).

Astfel, teoria stării de tranziție se vede pusă în mare dificultate la explicarea unor factori preexponențiali mult diferiți de cei normali, ținîndu-se seama că la temperatura camerei avem :

$$\left(\frac{k_B T}{h}\right) \sim 10^{13}\ \text{sec}^{-1}.$$

Reformulînd teoria stării de tranziție în lumina teoriei curgerii libere a energiei, RRK, și ținînd seama de efectele cuantice cît și de anharmonicitatea frecvențelor de vibrație, Marcus [45] reușește să obțină o explicație plauzibilă pentru factorii de frecvență anormal de mari sau mici.

Teoria lui Marcus (cunoscută și sub denumirea de teoria RRKM) se caracterizează prin formularea unui mecanism de reacție ceva mai complex decît mecanismul Lindemann.

Activare-dezactivare $A + M \underset{k_{-a}}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A^* + M.$

Transfer intern de energie :

$$A^* \rightarrow A^{\neq}. \qquad (III-98)$$

Proces monomolecular :

$$A^{\neq} \rightarrow \text{produși.}$$

După Marcus coeficienții de viteză depind de conținutul energetic al moleculei active, A^*, care este caracterizată de trei tipuri de grade de libertate ; „adiabatice", „active", și „inactive". Gradele „adiabatice" de libertate se mențin în aceeași stare cuantică în timpul transformării, astfel că nu contribuie energetic la legăturile chimice care se rearanjează, iar energia gradelor de libertate „inactive" poate fi transferată legăturilor care se transformă numai atunci cînd molecula se află în starea de tranziție.

Cu alte cuvinte, în molecula activă există trei tipuri de legături chimice : legături care influențează în timpul procesului monomolecular, legături care nu influențează legăturile care se rearanjează, cît și legături care devin active numai în urma slăbirii anumitor legături în stare de complex activat.

Tratînd nivelele energetice ale complexului activat $A^{\neq}$ mecano-cuantic și folosind metodele mecanicii statistice pentru calculul probabilității ca molecula activă A^* să se găsească în configurația critică $A^{\neq}$, se obține pentru constanta de viteză a transferului intern de energie expresia :

$$k_a = \frac{F_1^{\neq} F_R^{\neq}}{F_1 \cdot h} \cdot \frac{1}{\left(\frac{r}{2}\right)!} \sum_{E_v^{\neq} \leq E^{\neq}} \frac{[(E^{\neq} - E_v^{\neq})/RT]^{\frac{r}{2}} P(E_v^{\neq})}{N^*(E_a + E^{\neq} + E_0)} \qquad (III-99)$$

în care $F_1^{\neq}$ și F_1 reprezintă funcțiile de partiție de rotație adiabatice a lui $A^{\neq}$ și respectiv A, $F_R^{\neq}$ cea a rotațiilor active ale lui $A^{\neq}$, iar r numărul gradelor de libertate de rotație.

$E^{\neq}$ este energia complexului activat în raport cu energia de zero ;

$E_v^{\neq}$ diferența între energia de zero și energia nivelului de vibrație v din $A^{\neq}$ care este de $P(E_v^{\neq})$ ori degenerat. E_0 este energia de zero a lui A și E_a diferența dintre energia lui A și $A^{\neq}$ în nivelul energetic minim (considerînd toate modurile interne normale).

N^* este numărul stărilor energetice pentru energia unitară a modurilor active ale lui A^*.

Admițînd pentru A^* ipoteza stării staționare, se obține pentru coeficientul de viteză al reacției monomoleculare expresia :

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} \frac{F_1^{\neq} F_2^{\neq}}{F_1 \cdot F_2} \frac{\exp(-E_a/RT)}{(r/2)!} \int_0^{\infty} \sum_{E_v^{\neq} \leq E^{\neq}} \frac{[(E^{\neq} - E_v^{\neq})/RT]^{\frac{r}{2}} P(E_v^{\neq}) \exp(-E^{\neq}/RT)}{1 + \frac{k_2}{k_{-2}} P} \cdot$$

$$\cdot d(E^{\neq}/RT) \qquad (III-100)$$

P fiind presiunea sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

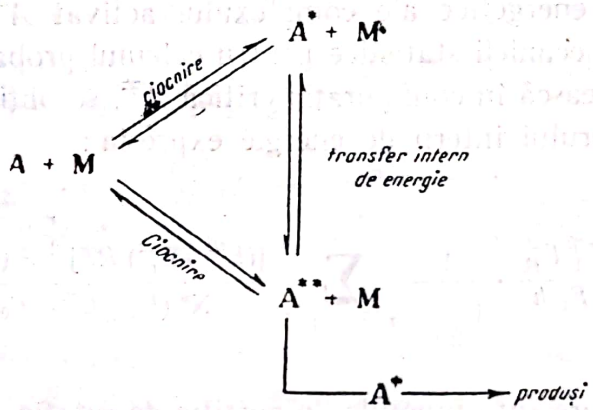
La presiuni mari va fi atunci valabilă relaţia :

$$k_1^{\infty} = \frac{k_B T}{h} \frac{F_1^{\neq} F_2^{\neq}}{F_1 \cdot F_2} \exp\left(-E_a/RT\right). \qquad (III-101)$$

unde F_2 şi $F_2^{\neq}$ sînt funcţiile de partiţie ale tuturor gradelor de libertate active ale lui A şi $A^{\neq}$.

Calculele exacte ale constantelor de viteză, utilizînd expresia (III – 100) a lui Marcus, prezintă o serie de dificultăţi, dar pot fi în principiu efectuate, iar rezultatele obţinute sînt considerate mulţumitoare.

Pentru a elimina insuficienţele teoriilor RRK şi Slater, Gill şi Laidler [46] propun pentru explicarea reacţiilor monomoleculare, utilizarea unui mecanism mixt RRKM şi Slater redat prin schema de reacţie :



(III – 102)

în care A^* este o moleculă activată în sensul teoriei RRKM, în timp ce A^{**} o moleculă activată în sensul teoriei Slater, presupunîndu-se că numai ultima este capabilă să reacţioneze pentru a da produşi de reacţie.

O metodă semiempirică pentru calculul coeficientului preexponenţial (A) al reacţiilor monomoleculare la presiuni suficient de ridicate aparţine lui Z. Simon [47], care propune expresia :

$$A = K\nu p\,(E) \qquad (III-103)$$

în care K este un coeficient analog coeficientului de transmisie, ν, frecvenţa de vibraţie a legăturii chimice care se rearanjează şi p (E) o funcţie care ţine seama de participarea celorlalte grade de libertate de vibraţie la reacţie, E fiind energia de activare a reacţiei.

Există, de asemenea, propuneri de a explica factorul de frecvenţă al reacţiilor monomoleculare pe cale pseudo-termodinamică, legînd valorile anormale, de entropia de activare $\Delta S^{\neq}$ a reacţiei, o entropie de activare pozitivă indicînd un complex de activare mai mobil şi afinat decît molecula reactantă, conducînd astfel la un coeficient preexponenţial mai mare decît cel normal şi viceversa. Ecuaţia folosită pentru calcule semiempirice se prezintă sub forma [48] :

$$A = \varkappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R} + 1\right). \qquad (III-104)$$

Metoda este utilă mai ales pentru aprecierea configurației celei mai probabile a complexului activat în baza valorilor experimentale obținute pentru coeficientul preexponențial și permite unele concluzii privind modificarea anumitor legături chimice în starea de tranziție.

III.7. TEORIA SECȚIUNILOR DE CIOCNIRE

Ținînd seama de insuficiențele teoriei stării de tranziție și de posibilitățile oferite prin dezvoltarea mașinilor de calcul electronic, în ultimul deceniu a fost dezvoltată o nouă teorie a reacțiilor chimice prin aprofundarea fenomenului de ciocnire, elaborîndu-se o teorie generală a ciocnirilor care renunță la „ipoteza de echilibru" formulată pentru aflarea concentrației complecșilor activați și face apel la modele stohastice pentru redarea fenomenului chimic. Metoda de calcul a teoriei secțiunilor de ciocnire „încrucișate" (collision-cross-sections) a fost expusă de Eliason și Hirschfelder [49] și se bazează exclusiv pe un calcul de probabilitate, cuprinzînd următoarele etape de calcul:

Pentru început se evaluează probabilitatea $P_{ij}^{kl}(E, b, \beta, \theta, \Phi, K)$ ca reacția chimică să aibă loc atunci cînd se întîlnesc reactanții I și J, caracterizați de stările energetice interne i și j și de o energie cinetică inițială relativă E, prezentînd un parametru de ciocnire b într-un plan de ciocnire determinat de unghiul β, pentru a forma produșii de reacție K și L în stările energetice interne k și l, care din complexul de ciocnire sînt difuzate în spațiu în direcții definite prin unghiurile θ și Φ în raport cu direcția energiei cinetice de translație inițială, trecînd printr-un complex de ciocnire, numit „supermoleculă", aflată în starea energetică K.

Această probabilitate este integrată mai întîi pentru toate stările energetice K ale complexului și pentru toți parametrii de ciocnire b și β, ordinea integrării neavînd nici o importanță, obținîndu-se secțiunea diferențială a ciocnirilor eficace $I_{ij}^{kl}(E, \theta, \Phi)$ care apoi este integrată de-a lungul tuturor unghiurilor de difuzie θ și Φ posibile, ajungîndu-se astfel la secțiunea totală de ciocnire a reacției $C_{ij}^{kl}(E)$ pentru o anumită stare energetică inițială E.

Integrînd în continuare de-a lungul energiilor de translație E, se obține k_{ij}^{kl}, constanta de viteză parțială, specifică pentru nivelele energetice interne i și j ale moleculelor reactante. Media gravimetrică pentru toate energiile interne posibile, ne conduce în final la constanta de viteză globală $k(T)$ a procesului chimic.

Schematic, metoda de calcul este redată în figura III-11.

Metoda de calcul a probabilității de reacție în baza acestui model dinamo-statistic este dezvoltată de Light și colaboratori [50] pentru reacții chimice în absența unor bariere energetice și sterice și extinsă pentru cazul general de Marcus [51].

În tratamentul parțial semiempiric privind reacția orto-para-hidrogen, Marcus face deosebirea între energia potențială V_0 a barierei de potențial, energia de prag a reacției Δ și energia de activare E_a.

Scanned with OKEN Scanner

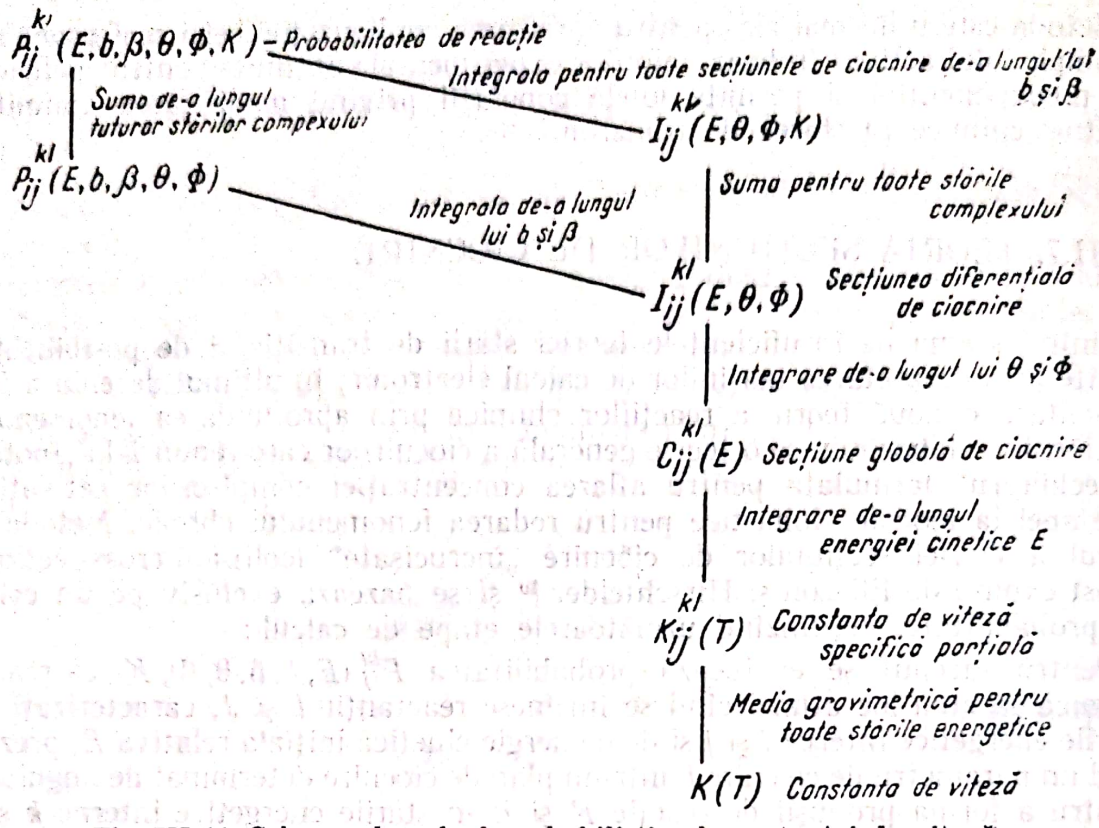


Fig. III-11. Schema de calcul probabilistic al constantei de viteză a reacțiilor chimice.

Energia de prag se referă nu numai la energia potențială a barierei energetice V_0, ci ține seama și de energiile de vibrație în starea fundamentală și de rotație ale complexului activat, fiind dată de expresia:

$$\Delta = V_0 - \frac{1}{2} h (\nu_1^{\neq} - \nu_1 + 2\nu_2^{\neq}) + E_j^{\neq}$$

unde ν_1 este vibrația normală a reactantului, $\nu_1^{\neq}$, vibrația de întindere simetrică și $\nu_2^{\neq}$ vibrația de încovoiere dublu degenerată a complexului, iar $E_j^{\neq}$ energia de rotație a complexului activat. Energia de activare a reacției este legată de energia de prag prin expresia:

$$E_a = \Delta - \frac{1}{2} RT.$$

Metoda generalizată mecano-statistică a ciocnirilor se află în plină dezvoltare și, în prezent, este încă greu de apreciat în ce măsură este superioară teoriei stării de tranziție, care, prin intermediul funcțiilor de partiție poate ține, de asemenea, seama de toate modurile de mișcare și energetice ale moleculelor reactante în decursul interacțiunii chimice. Totuși, faptul că renunță prin dezvoltarea calculului de probabilitate la „ipoteza de echilibru" a stării de tranziție, constituie un avantaj deosebit al acestei teorii a „secțiunilor de ciocnire" înlăturîndu-se, prin aceasta, unul din marile semne de întrebare ale teoriei complexului activat.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. I. A. Schneider, „Cinetica stărilor de agregație", Universitatea „Al. I. Cuza" Iași, 1970, cap. 1 și 2.
2. H. Margenau și G. M. Murphy, „The Matematics of Physics and Chemistry", Van Nostrand, Princeton/USA, 1964, vol. II, p. 3.
3. W. C. Mc C. Lewis, J. Chem. Soc. (1918), 471.
4. M. Bodenstein, Z. phys. Chem. *13*, 22 (1894), *22*, I (1897) și *29* 295 (1899).
5. V. N. Kondratiev, „Kinetika himiceskih gazovih reaktii" Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskva, 1958, p. 233.
6. S. W. Benson și R. Srimivasan, J. Chem. Phys., *23*, 200 (1955); J. H. Sullivan, J. Chem. Phys. *46*, 731 (1967).
7. R. P. Wayne „The Theory of Kinetics" vol. II al „Comprehensive Chemical Kinetics" de C. H. Bamford și C. F. H. Tipper, Elsevier, New York, 1969, p. 197.
8. J. Hirschfelder, J. Chem. Phys., *9*, 645 (1941).
9. M. G. Evans și M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., *34*, 11 (1938).
10. N. N. Semenov „O nekatorih problemah kimiceskoi kinetiki i reactionnoi spesobnosti" Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskva 1954, cap. 1.
11. M. R. Marcellin, Ann. Physik, *3*, 158 (1915).
12. H. Pelzer și E. Wigner, Z. phys. Chem. *B.15*, 445 (1931).
13. H. Eyring, J. Chem. Phys. *3*, 107 (1935), vezi și S. Glastone. K. J. Laidler și H. Eyring „The Theory of Rate Processes" Mc Graw-Hill, New York, 1941.
14. M. G. Evans și M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. *31*, 875 (1935) 33, 448 (1937).
15. A. S. Coolidge și H. M. James, J. Chem. Phys. *2*, 811 (1934).
16. F. London, Z. Elektrochem. *35*, 552 (1929).
17. J. O. Hirschfelder, W. Eyring, N. Rosen, J. Chem. Phys. *4*, 121 (1936);
18. J. O. Hirschfelder, H. Diamond și H. Eyring, J. Chem. Phys, *5*, 685 (1937); J. O. Hirschfelder, J. Chem Phys., *6*, 795 (1938).
18.a G. E. Kimball și J. G. Trulio, J. Chem. Phys. *28*, 493 (1958).
19. S. F. Boys și I. Shavitt, University of Wisconsin REP. Wis-AF-13 (1959) după (7) resp. I. Shavitt, J. Chem. Phys. *31*, 892 (1951).
20. H. Eyring și M. Polanyi, Z. Physik Chem. *B12*, 279 (1931).
21. S. Sato J. Chem. Phys. *23*, 592 și 2465 (1965); Bull. Chem. Soc. Japan *28*, 451 (1955)
21.a Y. Sugiura, Z. Physik, *45*, 489 (1927).
22. H. S. Johnston și C. Parr, J. Amer. Chem. Soc., *85*, 2544 (1963).
23. W. Macke „Thermodynamik und Statistik" Akad. Varlag. Leipzig 1963, p. 267.
24. G. L. Pratt, „Gas Kinetics", John Wiley-Sone Ltd. 1969, p. 142.
25. G. B. Kistiakovsky și E. K. Roberts, J. Chem. Phys. *21*, 1637 (1953).
26. R. Rotajczak și A. F. Trotman-Dickinson „Supplement. tables of bimolecular gas reactions" OSTI, Cardiff, 1972, p. 99.
27. F. Kaufman și J. R. Kelso, J. Chem. Phys. *464* 541 (1967).
28. H. Gershinovitz și H. Eyring, J. Am. Chem. Soc. *57*, 985 (1935).
29. S. W. Benson „The Foundations of Chemical Kinetics" McGraw-Hill Brok. Comp. New York, 1961, p. 310.
30. M. Trautz, Z. anorg. Chem. *102*, 149 (1918).
30.a M. Bodenstein „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft" vol. I, Berlin. 1922.
31. R. C. Tolman „Statistical Mechanics", Chemical Catalogue Co. New York 1929, p. 245.
32. W. Steiner, Z. phys. Chem. *B 15*, 248 (1932).
33. M. Bodenstein, Z. Elektrochem. *24*, 183 (1918).
34. M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. *100*, 68 (1922).
35. Z. Simon, Teza de doctorat — Univ. București, 1965.
36. S. W. Benson, op. cit, pag. 254—262
37. F. W. Schneider și B. S. Rabinovitch J. Am. Chem. Soc. *85*, 2365 (1963).
38. F. A. Lindemann, Trans. Faraday Soc. *17*, 598 (1922).
39. M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. *85*, 329 (1913).

Scanned with OKEN Scanner

40. Iu. I. Kudriavţeva, B.V. Pavlov şi V.I. Vedineev, Zsh. Fiz. Him. *38*, 978 (1964).
41. C.N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. (London) *A 113*, 230 (1927).
42. L.S. Kassel J. Phys. Chem. *32*, 225 (1928).
43. O.K. Rice şi H.C. Ramsperger J. Amer. Chem. Soc. *49*, 1617 (1927).
44. W.B. Slater, Proc. Roy. Soc. *A 194*, 112 (1948).
45. R.A. Marcus şi O. K. Rice, J. Phys. and Colloid. Chem. *55*, 894 (1951); R.A. Marcus, J. Chem. Phys. 20, 359 (1952); ibid *43*, 2658 (1965).
46. E.K. Gill şi K.J. Laidler, Proc. Roy. Soc. (London) *A 250*, 121, (1959).
47. Z. Simon, Anal. Univ. Buc. Seria St. Naturii, *14*, 113 (1957).
48. K.J. Laidler „Chemical Kinetics" (Ed. II) McGraw-Hill-New York (1966).
49. M.A. Eliason şi J.O. Hirschfelder, J. Chem. Phys. *30*, 1426 (1959).
50. J.C. Light, J. Chem. Phys. 40, 3221 (1964); *42*, 3281 (1965); *43*, 3209 (1965) şi *44*, 794 (1966).
51. R.A. Marcus, J. Chem. Phys., *45*, 2630 (1966) şi *46*, 959 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

IV. – CARACTERIZAREA CINETICĂ A REACȚIILOR CHIMICE COMPLICATE

În capitolele premergătoare ne-am ocupat numai de reacțiile chimice simple, unilaterale în faza gazoasă. Studiile experimentale au arătat însă că în afara reacțiilor dintre particule active (radicali sau ioni) sau a celora dintre particule active și molecule stabile, majoritatea proceselor chimice decurg după un mecanism mult mai complex, fiind, fie reacții de echilibru, fie reacții paralele sau consecutive, sau procese și mai complexe cum ar fi de exemplu reacții paralele cu etape succesive cu sau fără stadii intermediare de echilibru. Suplimentar multe dintre reacțiile succesive prezintă un caracter de reacție în lanț.

Ținînd seama de multiplele posibilități de suprapunere și combinare a proceselor chimice simple în cadrul unei reacții chimice complicate, vom trata în cele ce urmează doar cîteva dintre cazurile cele mai simple de reacții de echilibru, paralele și succesive, îndreptînd pe cei interesați să consulte literatura de specialitate [1].

IV.1. – REACȚII DE ECHILIBRU SAU REACȚII REVERSIBILE

Pentru formularea cineticii unor astfel de procese și scoaterea în evidență a cîtorva legități caracteristice reacțiilor de echilibru, vom considera cazul cel mai simplu al unei reacții reversibile de ordin I în ambele sensuri :

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \qquad (IV-1)$$

pentru care expresia vitezei de reacție este dată de relația :

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A - k_{-1} B \qquad (IV-1\ a)$$

Presupunînd că reacția pornește de la componentul A pur, vom avea următoarele condiții inițiale : $A = A_0$ și $B_0 = 0$ pentru $t = 0$, de unde rezultă în baza stoichiometriei ecuației chimice :

$$B = A_0 - A \qquad (IV-2)$$

și înlocuind în ecuația de viteză se obține:

$$-\frac{dA}{dt}=(k_1+k_{-1})\,A-k_{-1}A_0 \qquad (IV-3)$$

respectiv, separînd variabilele:

$$-\frac{dA}{(k_1+k_{-1})\,A-k_{-1}A_0}=dt$$

Integrînd, se obține:

$$-\frac{1}{k_1+k_{-1}}\ln\left[(k_1+k_{-1})\,A-k_{-1}A_0\right]=t+const$$

constanta de integrare evaluîndu-se din condițiile inițiale formulate mai sus.

Efectuînd calculele rezultă în final:

$$\ln\frac{k_1A_0}{(k_1+k_{-1})\,A-k_{-1}A_0}=(k_1+k_{-1})\,t \qquad (IV-4)$$

Această expresie integrală însă nu ne oferă posibilitatea ca în baza rezultatelor experimentale să putem evalua separat constantele de viteză și din această cauză facem apel la condiția stării de echilibru, caracterizată de invariația concentrației participanților la reacție, adică de $dA/dt=0$ și respectiv $dB/dt=0$, obținînduse din ecuațiile de viteză (IV−1 *a*) respectiv (IV−3) expresia:

$$k_1A_e=k_{-1}B_e=k_{-1}\,(A_0-A_e) \qquad (IV-5)$$

indicele *e* indicînd concentrațiile de echilibru.

Regrupînd expresia (IV−5) rezultă:

$$k_{-1}=k_1\frac{A_e}{A_0-A_e} \qquad (IV-5a)$$

Înlocuind această relație a constantei de viteză k_{-1} în ecuația de viteză (IV−3) obținem:

$$-\frac{dA}{dt}=k_1\left(1+\frac{A_e}{A_0-A_e}\right)A-k_1\frac{A_e}{A_0-A_e}A_0$$

$$=k_1\frac{A_0}{A_0-A_e}(A-A_e) \qquad (IV-6)$$

care prin integrare ne conduce la:

$$-\frac{dA}{A-A_e}=k_1\frac{A_0}{A_0-A_e}dt$$

adică:

$$-\ln(A-A_e)=k_1\frac{A_0}{A_0-A_e}t+\text{const}$$

și ținînd seama de aceleași condiții inițiale, $A=A_0$ pentru $t=0$ și $B_0=0$, obținem în final:

$$\ln\frac{A_0-A_e}{A-A_e}=\frac{A_0}{A_0-A_e}k_1t \qquad (IV-7)$$

sau considerînd expresia (IV−5*a*)

$$\ln\frac{A_0-A_e}{A-A_e}=\frac{A_0}{A_e}k_{-1}t \qquad (IV-7a)$$

Cu ajutorul celor două expresii (IV−7) și (IV−7*a*) putem calcula cele două constante de viteză ale reacției directe k_1 și inverse k_{-1}, urmărind doar variația concentrației unui singur component.

Reprezentarea grafică a variației concentrației reactanților și produșilor în cazul unei reacții reversibile de ordin I ne conduce la aspectul redat în figura IV-1, care ne arată că mărimile A_0 și A_e pot fi obținute și pe cale grafică, folosind metoda extrapolării.

În cazul cînd nu se pornește de la componentul A pur, vom avea condiția inițială schimbată, pentru $t=0$, $A=A_0$ și $B=B_0$, modificîndu-se corespunzător ecuațiile cinetice, iar în graficul IV−1 curba pentru produsul de reacție va fi deplasată cu valoarea B_0 de-a lungul ordonatei.

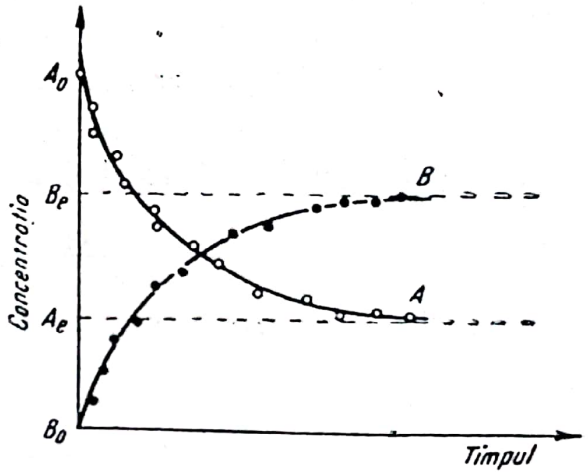


Fig. IV-1. Curbele cinetice în cazul unei reacții reversibile de ordin I:
A — reactant; *B* — produs de reacție.

Ținîndu-se seama că A_0 și A_e sînt constante, curbele cinetice redate de ecuațiile (IV−7) vor fi curbe tipice pentru reacții de ordin I. Suplimentar stoichiometria reacției ne arată că pe tot parcursul reacției reversibile va fi îndeplinită condiția:

$$A+B=A_0+B_0 \qquad (IV-8)$$

care ne permite oricînd să exprimăm concentrația momentană a unui reactant în funcție de concentrația momentană a celui de al doilea reactant.

Menționăm că în mod analog se tratează cinetic și celelalte tipuri de reacții reversibile la care intervin și procese de alt ordin decît ordinul I.

Reluînd expresia (IV−5*a*), scrisă sub forma:

$$\frac{A_0-A_e}{A_e}=\frac{B_e}{A_e}=K=\frac{k_1}{k_{-1}} \qquad (IV-9)$$

în care K este constanta de echilibru a procesului reversibil, se ajunge la relația care leagă constantele de viteză ale reacțiilor directe și inverse de constanta de echilibru a reacției chimice.

Scanned with OKEN Scanner

Expresia (IV−9)

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

a fost folosită de Benson [2] *pentru formularea unei noi căi de interpretare a proceselor chimice, numită de autor „cinetica termochimică".*

Relaţia (IV−9) *ne arată în primul rînd, că din cele trei mărimi, din care două cinetice, k_1 şi k_{-1} şi una termodinamică, K, numai două sînt independente, a treia fiind univoc definită. Ţinîndu-se seama de faptul că funcţiile termodinamice de echilibru sînt mai uşor accesibile decît datele cinetice, Benson recomandă utilizarea expresiei* (IV−9) *pentru cunoaşterea sau verificarea constantelor de viteză ale proceselor chimice reversibile.*

Astfel de exemplu, considerînd sistemul în echilibru :

$$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \underset{k_{-d}}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} 2NO_{2(g)} \qquad (IV-10)$$

s-a găsit că viteza iniţială de reacţie, în absenţă de NO_2, este dată de expresia :

$$-\frac{d[NO]}{dt} = k_d [NO]^2 [O_2]$$

Putem calcula k_{-d}, mai greu accesibilă măsurătorilor cinetice, ţinînd seama de relaţia (IV−9)

$$K = \frac{k_d}{k_{-d}} = \frac{[NO_2]_e^2}{[NO]_e^2 [O_2]_e}$$

adică :

$$k_{-d} = k_d \frac{[NO]_e^2 [O_2]_e}{[NO_2]_e^2} \qquad (IV-11)$$

Această metodă ne ajută să evaluăm prin intermediul constantei de echilibru nu numai constantele reacţiilor inverse, dar şi expresiile ecuaţiilor de viteză ale acestor procese, ceea ce joacă un rol mare mai ales în cazul reacţiilor complexe.

Astfel de exemplu Bodenstein şi Lind [3] au dedus în baza rezultatelor experimentale că în domeniul de temperatură 200−300 °C, viteza de formare a acidului bromhidric din elemente, ţinînd seama de stoichiometria reacţiei, este dată de expresia :

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + k_2 ([HBr]/[Br_2])} \qquad (IV-12)$$

Unde k_1 este o constantă de viteză globală, iar $k_2 = 1/10$, o constantă practic independentă de temperatură. (În expresia originală a lui Bodenstein şi Lind nu apare factorul 1/2, fiind inclus în constanta de viteză k_1).

Scanned with OKEN Scanner

La temperaturi mai înalte, reacția inversă de descompunere a acidului bromhidric nu va mai fi neglijabilă. Prin urmare la interpretarea cinetică a procesului va trebui să considerăm echilibrul:

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons {}_2HBr$$

caracterizat de constanta de echilibru

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[HBr]_e^2}{[H_2]_e\,[Br_2]_e} \qquad (IV-13)$$

Ținînd seama că această expresie pentru constanta de echilibru rămîne valabilă pentru orice sistem care reacționează, indiferent de îndepărtarea de la starea de echilibru, ecuația de viteză pentru reacția inversă de descompunere a acidului bromhidric va fi dată de expresia:

$$-\frac{d\,[HBr]}{dt} = \frac{2k_{-1}\,[HBr]^2/[Br_2]^{1/2}}{1+k_2\,([HBr]/[Br_2])} \qquad (IV-14)$$

deoarece numai în acest caz vom avea îndeplinită condiția de echilibru:

$$\frac{k_1\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1+k_2\,([HBr]/[Br_2])} = \frac{k_{-1}\,[HBr]^2/[Br_2]^{1/2}}{1+k_2\,([HBr]/[Br_2])}$$

respectiv:

$$k_1\,[H_2]\,[Br_2] = k_{-1}\,[HBr]^2$$

Acest lucru ne arată totodată că, în condițiile în care procesul ar putea decurge reversibil, ecuația de viteză corectă trebuie să fie de forma:

$$-\frac{d\,[Br_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d\,[HBr]}{dt} = \frac{k_1\,[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1+k_2\,([HBr]/[Br_2])}\left\{1-\frac{[HBr]^2}{K\,[H_2]\,[Br_2]}\right\} \qquad (IV-15)$$

Acest exemplu demonstrează importanța metodei cinetico-termodinamice recomandată de Benson pentru interpretarea proceselor chimice reversibile. Utilitatea metodei se dovedește mai ales în cazul studiului proceselor chimice reversibile care decurg după un mecanism de reacție complicat.

IV.2. REACȚII PARALELE SAU SIMULTANE

Vom alege pentru discuție din nou cazul cel mai simplu al reacțiilor paralele de ordin I pentru a deduce caracteristicile cinetice ale acestor procese. În acest scop admitem următorul șir de reacții paralele de ordin I.

$$\begin{aligned} A &\xrightarrow{k_1^1} U \\ A &\xrightarrow{k_1^2} V \\ A &\xrightarrow{k_1^3} W \end{aligned} \qquad (IV-16)$$

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de consum a reactantului este dată de:

$$-\frac{dA}{dt} = (k_1^1+k_1^2+k_1^3)\,A$$

care cu notația:

$$k_1=k_1^1+k_1^2+k_1^3$$

ne conduce la o expresie tipică reacțiilor chimice unilaterale de ordin I:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 A \qquad (IV-17)$$

adică:

$$A=A_0 \exp(-k_1 t)$$

unde A_0 este concentrația inițială a lui A la timpul $t=0$.

Vitezele de formare ale produșilor de reacție sînt date de:

$$\frac{dU}{dt} = k_1^1 A$$

sau, ținînd seama de expresia (IV−17) pentru A

$$\frac{dU}{dt} = k_1^1 A_0 \exp(-k_1 t) \qquad (IV-18)$$

care prin integrare ne conduce la:

$$U=-\frac{k_1^1}{k_1} A_0 \exp(-k_1 t)+\text{const}$$

constanta de integrare obținîndu-se din condiția inițială cînd pentru $t=0$, $U=U_0$, adică:

$$\text{const}=U_0+\frac{k_1^1}{k_1} A_0$$

astfel că obținem în final:

$$U=U_0+\frac{k_1^1}{k_1} A_0\,[1-\exp(-k_1 t)] \qquad (IV-19\ a)$$

În mod analog se poate deduce:

$$V=V_0+\frac{k_1^2}{k_1} A_0\,[1-\exp(-k_1 t)] \qquad (IV-19\ b)$$

și:

$$W=W_0+\frac{k_1^3}{k_1} A_0\,[1-\exp(-k_1 t)] \qquad (IV-19\ c)$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste expresii se simplifică, dacă pornim de la substanța A pură, adică atunci cînd $U_0=V_0=W_0=0$ pentru $t=0$.

Se obțin în acest caz expresii de tipul :

$$U=\frac{k_1^2}{k_1}A_0\,[1-\exp\,(-k_1t)] \qquad \text{(IV–20)}$$

care ne arată că la reacții paralele raportul concentrațiilor produșilor de reacție rămîne constant, egal cu raportul constantelor de viteză.

$$U:V:W=k_1^1:k_1^2:k_1^3 \qquad \text{(IV–21)}$$

Această proprietate a reacțiilor paralele poate fi folosită în unele cazuri pentru lămurirea mecanismului de reacție, iar în cele ce urmează se va prezenta ca un exemplu discuția mecanismului reacțiilor de substituție nucleofilă.

Reprezentarea grafică a curbelor cinetice pentru cazul cînd $A=A_0$ și $U_0=V_0=W_0=0$ la $t=0$, ne conduce, dacă admitem că : $k_1^1>k_1^2>k_1^3$ la imaginea din figura IV-2.

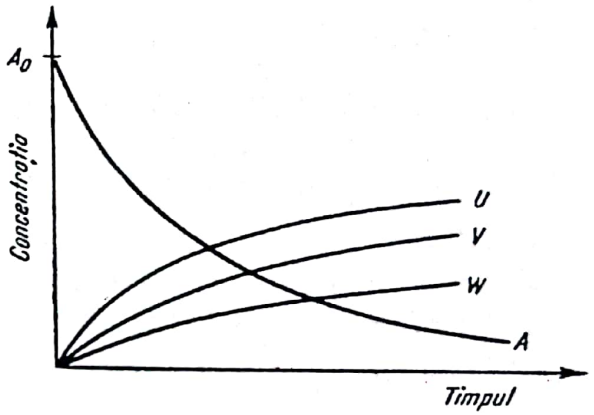


Fig. IV-2. Curbele cinetice în cazul reacțiilor paralele de ordin I :
A – reactant; U, V și W – produși.

Stoichiometria reacției ne conduce în acest caz particular la condiția :

$$A+U+V+W=A_0 \qquad \text{(IV–22)}$$

care de asemenea poate fi utilă pentru cercetarea datelor cinetice.

În cazul general va fi respectată interdependența stoichiometrică :

$$A+U+V+W=A_0+U_0+V_0+W_0 \qquad \text{(IV–22 } a\text{)}$$

IV.2.1. **Substituția nucleofilă**

După cum se știe, reacția de substituție la atomul de carbon saturat (prezentînd hibridizarea sp^3) are loc prin înlocuirea unei grupări legate de atomul de carbon, cu un reactant ce posedă cel puțin o pereche de electroni liberi. Acest reactant poate proveni dintr-o moleculă neutră sau are caracter anionic, astfel că în principiu pot avea loc următoarele reacții de substituție nucleofilă

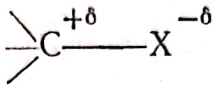
$$Z^-+R\,|-X\rightarrow R-Z+X^-$$

sau :

$$Y\,|-Z+R\,|-X\rightarrow R-Z+X-Y$$

Scanned with OKEN Scanner

Gruparea emergentă care se înlocuieşte, obişnuit este o grupare atrăgătoare de electroni care a priori determină o anumită polaritate a legăturii C—X conform schemei :



astfel că atomul de carbon devine capabil să accepte partenerul de reacţie nucleofil.

Substituţia nucleofilă este un tip de reacţie frecvent întîlnit în chimia organică, dintre care se amintesc mai jos cîteva exemple mai cunoscute :

1. — $HX+ROH \rightleftharpoons RX+H_2O$	esterificare şi hidroliză (solvoliză)
2. — $ROH+ROH \rightarrow ROR+H_2O$	eterificare
3. — $H_3N+RX \rightarrow H_2NR \rightarrow HNR_2 \rightarrow$ etc.	alchilarea aminelor
4. — $RO^-+RX \rightarrow ROR+X^-$	sinteza Williamson
5. — $I^-+RCl \rightleftharpoons RI+Cl^-$	reacţia Finkelstein
6. — $NO_2+RI \rightarrow RNO_2+I^-$ (+RONO)	sinteza Kornblum
7. — $CN^-+RX \rightarrow RCN+X^-$ (+R—N=C)	sinteza Kolbe

În afară de produşii aşteptaţi, la această ultimă reacţie apar adeseori olefine şi produşi de transpoziţie, care îngreunează elucidarea mecanismului ei.

Hughes şi Ingold [41] au clasificat substituţiile nucleofile după numărul de molecule care schimbă cîte o legătură chimică homeopolară în faza determinantă de viteză.

Conform acestei ipoteze putem să ne închipuim două cazuri extreme :

1. — Dacă procesul se desfăşoară în etapele succesive de ionizare şi adiţie a substituentului, în faza determinantă de viteză o singură moleculă îşi schimbă legătura homeopolară, astfel că viteza de reacţie va asculta de o lege de ordinul unu şi vorbim de o substituţie nucleofilă de ordinul I, notată cu SN_1

$$R-X \xrightarrow[\text{încet}]{k_1} R^+ + X^-$$

şi :

$$R^+ + Z^- \xrightarrow[\text{rapid}]{} R-Z$$

fiind caracterizată de ecuaţia de viteză :

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_1 [RX]$$

2. — Dacă există o suprapunere a procesului de ionizare şi de adiţie a substituentului, atunci în faza determinantă de viteză două molecule îşi schimbă covalenţa, iar substituţia va fi de ordinul II, adică SN_2

$$Z^- + R-X \xrightarrow{k_2} R-Z+X^- \qquad (IV-24)$$

Scanned with OKEN Scanner

cu ecuația de viteză:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2 [RX] [Z^-]$$

În general desfășurarea reacției de substituție nucleofilă după unul din cele două mecanisme posibile va fi determinată de natura participanților la reacție, de mediul și de condițiile de reacție.

Astfel putem să ne așteptăm ca un efect donor mărit a lui R să favorizeze ionizarea moleculei. În același sens va acționa și un mediu polar (solvent polar). Acest efect de ionizare mărită va ușura tendința de disociere a moleculei $R-X$ și deci va cauza o accelerare a vitezei de reacție în cazul mecanismului SN_1.

Aceleași efecte de ionizare mărită vor îngreuna, datorită forțelor de repulsie electrostatice, o apropiere a celui de al doilea reactant Z^-, condiționînd puternice efecte sterice, și prin urmare vor avea o influență negativă asupra reacțiilor de tip SN_2.

Pe de altă parte o variație a electronegativității lui Z^- nu ar trebui să influențeze o reacție de tipul SN_1, deoarece Z^- nu intervine în etapa hotărîtoare de viteză, acea a disocierii monomoleculare (în măsura bineînțeles, în care se poate neglija efectul lui Z^- asupra „mediului înconjurător"), în schimb o scădere a acesteia ar trebui să favorizeze formarea complexului intermediar $Z \ldots R \ldots X$ datorită ușurării apropierii de molecula reactantă RX (energia de activare a procesului va fi cu atît mai mică, cu cît electronegativitatea lui Z^- este mai mică).

În realitate lucrurile sînt cu mult mai complicate după cum rezultă din datele experimentale și este destul de dificil de a stabili, care din cele două mecanisme posibile intervine în cazul unei reacții de substituție nucleofilă în anumite condiții de reacție date.

Una din căile posibile de elucidare a mecanismului de reacție ar fi utilizarea caracteristicii amintite mai sus a reacțiilor paralele, folosind doi nucleofili, Z_1^- și Z_2^- (de exemplu amestecuri alcool-alcool sau alcool-apă în cazul reacțiilor de solvoliză).

Dacă mecanismul reacției de substituție este SN_2, atunci vor avea loc următoarele reacții paralele:

$$R-X \begin{cases} \xrightarrow[k_2^1]{Z_1^-} R-Z_1+X^- \\ \xrightarrow[k_2^2]{Z_2^-} R-Z_2+X^- \end{cases} \qquad (IV-25)$$

Prin urmare, în acest caz, conform legilor reacțiilor paralele, raportul concentrațiilor produșilor de reacție, în tot cursul reacției trebuie să fie egal cu:

$$\frac{R-Z_1}{R-Z_2} = \frac{k_2^1}{k_2^2} \qquad (IV-25\ a)$$

indiferent de raportul concentrațiilor inițiale ale nucleofililor (dacă acesta nu variază în limite prea largi).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă însă substituția decurge după mecanismul SN_1, adică conform schemei :

$$R-X \xrightarrow{\text{încet}} R^+ + X^- \qquad \text{(IV-26)}$$

$$R^+ \xrightarrow{\text{rapid}} \begin{cases} \xrightarrow{+Z_1^-} R-Z_1 \\ \xrightarrow{+Z_2^-} R-Z_2 \end{cases}$$

cum în etapa lentă, determinantă de viteză (procesul de ionizare) nu intervin ionii Z_1^- și Z_2^-, raportul concentrațiilor produșilor de reacție nu este legat de constantele de viteză ale proceselor chimice, ci de concentrațiile inițiale ale reactanților Z_1^- și Z_2^- (de care depinde probabilitatea ciocnirilor bimoleculare din etapa a doua a procesului $R^+ + Z_i^-$). Prin urmare raportul concentrațiilor produșilor de reacție în acest caz va fi proporțional cu raportul concentrațiilor inițiale ale nucleofililor :

$$\frac{R-Z_1}{R-Z_2} \sim \frac{Z_{1i}}{Z_{2i}} \qquad \text{(IV-26}a\text{)}$$

Acesta, bineînțeles, nu este singurul criteriu de recunoaștere a mecanismului de substituție nucleofilă, iar în continuare vom prezenta, pe scurt, cîteva din datele cele mai importante din literatura de specialitate privind desfășurarea reacțiilor de substituție nucleofilă.

IV. 2.1.a. **Caracteristicile mecanismului SN_2**

Procesul SN_2 în cazul unei reacții de substituție nucleofilă implică ciocnirea lui Z^- cu RX, anionul emergent X^-, avînd aceeași sarcină electrică ca și Z^-.

Modelul de reacție al atacului nucleofilului prevede din motive de interacțiune electrostatică apropierea acestuia din partea opusă a legăturii $C-X$, adică conform schemei :

$$Z^- \ldots C \overset{+\delta}{\text{——}} X^{-\delta} \qquad \text{(IV-27)}$$

Inversia configurației sterice a produsului $Z-R$ față de a reactantului $R-X$, apare astfel ca o consecință stereochimică firească.

S-a stabilit de exemplu pentru reacția [5]

$$RI + {}^*I^- \rightarrow {}^*IR + I^-$$

în care s-a folosit o iodură RI optic activă, că viteza de inversie optică este proporțională cu concentrația anionului $*I^-$. Lucrîndu-se cu izotopi marcați s-a stabilit că viteza de inversie optică este egală cu viteza de îmbogățire a lui $*IR$ în halogen radioactiv.

Hughes și Ingold [6] ajung chiar la concluzia că „substituția nucleofilă bimoleculară (SN_2) este ireversibil însoțită de o inversie sterică", iar în tabela IV-1 ce urmează se dau cîteva date caracteristice.

În baza datelor experimentale trebuie deci admisă pentru starea de tranziție o structură bipolară :

$$Z^{-\delta} \ldots \overset{|}{C} \ldots X^{-\delta} \quad (+\delta \text{ pe } C)$$

ceea ce impune o rehibridizare a celor patru orbitale sp^3 originale ale atomului de carbon central, cele trei legături neparticipante la reacție devenind planare

Tabela IV-1

Vitezele de inversie și de substituție a citorva halogenuri organice cu ioni de halogenură în acetonă

	Temp., °C	$k_s \times 10^4$	$k_s \times 10^4$
		inversie	substituție*
Iodura de 2-octil	30	13,1	13,6
1 fenil-1-etilbromură	30	7,95	8,72
acid α-brom-propionic	22	5,24	5,17

* Determinată folosind izotopi marcați.

(sp^2) și o orbitală p, uniform repartizată între cele două grupări nucleofile Z^- și X^- și perpendiculară pe planul format de cele trei orbitale sp^2.

În realitate ținînd seama că este vorba de o stare de tranziție, orbitalele vor fi intermediare între sp^3 și sp^2 și respectiv sp^3 și p.

În baza datelor experimentale s-au formulat următoarele caracteristici pentru substituția nucleofilă SN_2.

1. — Mărirea concentrației nucleofilului Z^-, implicat în faza determinantă de viteză, cauzează o puternică creștere a vitezei de reacție.

2. — Energia de activare de obicei este mai mică decît în cazul reacțiilor SN_1; în schimb entropia de activare este sensibil mai negativă (sugerînd influențe sterice respectiv ordonări importante în starea de tranziție).

3. — În ceea ce privește efectul solventului (respectiv al solvatării) lucrurile sînt destul de complicate, dar pentru reacția între un ion și o moleculă se pot prevedea eventuale efecte slabe de încetinire datorită dispersării sarcinii în starea de tranziție.

4. — Întotdeauna procesul SN_2 este caracterizat de o inversare a configurației. Dacă centrul de reacție este optic activ, rezultatul normal este o inversare a sensului de rotație a planului de polarizare a luminii.

IV.2.I.b. Mecanismul SN_1

Mecanismul SN_1 propus de Hughes și Ingold se caracterizează prin:

1. — Separarea procesului de rupere a legăturii $R-X$, de cel al formării legăturii $R-Z$.

2. — Prezența unui intermediar de natură ionică solvatat și în principiu decelabil.

3. — Independența vitezei de reacție de concentrația și natura nucleofilului prezent.

Ideea că în faza determinantă de viteză se produce un intermediar ionic prin ruperea legăturii $R-X$ este sprijinită de constatarea lui Hughes și Ingold [7], că viteza de reacție scade în timpul desfășurării procesului. Ei au presupus că faza de ionizare trebuie să fie reversibilă, echilibrul fiind deplasat datorită

Scanned with OKEN Scanner

concentrației crescînde a ionului X^-, (ionul R^+ consumîndu-se) în defavoarea procesului de ionizare:

$$R-X \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} R^+ + X^- \xrightarrow{+Z^- (k_3)} R-Z \qquad (IV-28)$$

În consecință mecanismul propus de Hughes și Ingold cuprinde trei faze de reacție:

a) — Faza de ionizare, caracterizată de constanta de viteză k_1. Această fază implică heteroliza legăturii $C-X$, care este influențată de forțe de solvatare, (astfel efectele de solvent vor fi însemnate) ceea ce poate conduce aparent la o polimolecularitate a reacției, în urma participării moleculelor de solvent la formarea complexului activat pentru stabilizarea acestuia prin solvatare. Datorită acestui fapt este foarte greu de a găsi caracteristici simple și generale pentru acțiunea solventului.

Starea de tranziție pentru faza de ionizare a unei molecule neutre corespunde unei stări intermediare între un dipol și o pereche de ioni cu o legătură alungită cu transfer parțial de sarcină, pentru care Bateman și colaboratorii [2] au propus un model de calcul prin extinderea teoriei lui Debye-Hückel.

Importantă pentru stabilizarea complexului activat în starea de tranziție pare a fi tendința moleculelor de solvent de a solvata complexul, care are loc prin așa-numiții „clusteri" (ciorchine) cu compoziție stoichiometrică și structură variabilă.

Intermediarul din faza de ionizare, carbocationul R^+, poate fi pus cu atît mai ușor în evidență cu cît acesta este mai stabil, stabilitatea crescînd cu numărul substituienților, cu efectele inductive $+I$ și mezomere $+M$.

b) — Faza de recombinare a ionilor, adică inversarea procesului de ionizare poate fi pusă în evidență cinetic prin efectul de ion comun.

Astfel s-a observat că ionul Cl^- scade viteza de reacție a Ph_3CCl cu diferiți nucleofili în benzen, ceea ce se explică prin deplasarea echilibrului în favoarea reactantului nedisociat [9]:

$$Ph_3CCl \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Ph_3C^+ + Cl^-$$

c) — În faza de formare a produșilor, caracterizată de constanta de viteză k_3 se observă o competiție a nucleofililor (Z^-) prezenți

$$R^+ \xrightarrow{+Z_1^-} R-Z_1$$
$$R^+ \xrightarrow{+Z_2^-} R-Z_2$$

neintervenind însă în faza determinantă de viteză, creșterea concentrației totale a nucleofililor Z^- nu provoacă o mărire a vitezei de reacție.

Carbocationul intermediar R^+ va prezenta o hibridizare plană sp^2, și este înconjurat de un strat de solvatare cu densitate egală, astfel că atacul nucleofilului poate avea loc cu aceeași probabilitate din ambele sensuri ale planului.

Ca o consecință, produșii de reacție SN_1 ar trebui să fie total racemizați, dacă reactantul inițial a fost optic activ.

Scanned with OKEN Scanner

Experimental s-a constatat însă că racemizarea nu este întotdeauna completă, ci este însoțită parțial și de o inversie, ceea ce arată că solvoliza nu decurge exclusiv printr-un carbocation planar.

Dacă durata de viață a cationului R^+ este mică, atunci direcția de îndepărtare a grupei emergente X^- nu mai devine egal accesibilă pentru nucleofilul Y^-, astfel că devine posibilă o inversie parțială a configurației, iar la limită mecanismul SN_1 prezintă caracteristicile mecanismului SN_2.

Pe baza acestei observații Hughes și Ingold, au ajuns la concluzia că mecanismele SN_1 și SN_2 nu sînt decît cazuri limită ale unei secvențe continue de mecanisme intermediare.

Studii ulterioare au arătat că pentru o serie de reacții de substituție nucleofilă, rezultatele experimentale se pot explica mult mai bine dacă se acceptă o desfășurare în paralel a proceselor, adică o competiție între cele două mecanisme SN_1 și SN_2 distincte, decît printr-un mecanism intermediar hibrid, SN_1 și SN_2, după cum au propus Hughes și Ingold.

IV.2.1c. **Studii noi despre substituția nucleofilă**

În baza rezultatelor experimentale mai recente s-a ajuns la concluzia că ipoteza unor mecanisme SN_1 și SN_2 distincte, practic nu se poate admite, decît în cazul cînd la reacție participă molecule cu structuri extreme.

a) — astfel moleculele cu un număr minim de substituenți alchilici la atomul de carbon saturat dau reacții SN_2, cu inversarea configurației ;

b) — molecule cu un număr maxim de substituenți alchilici la atomul de carbon central dau reacții SN_1, cu menținerea configurației.

Cazurile cele mai frecvent întîlnite se situează între aceste două limite, avînd loc reacții paralele (simultane) SN_1 și SN_2.

Weiner și Sneen [10] propun modelul reacțiilor paralele SN_1 și SN_2 pe baza unui mecanism prin perechi de ioni.

$$RX \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R^+X^- \begin{cases} \xrightarrow[k_s]{\text{solvatare}} R^+_{(solv)}\,(+X^-) \\ \xrightarrow[k_z]{+Z^-} RZ\,(+X^-) \end{cases} \qquad (IV-29)$$

admițînd o concurență între reacția de solvoliză pentru stabilizarea cationului R^+ și reacția de substituție a nucleofilului Z^-.

Distribuția produșilor de reacție, în conformitate cu legitățile reacțiilor paralele, va fi determinată doar de constantele de viteză k_s și k_z.

Vitezele de formare ale produșilor de reacție în exces de solvent sînt date de expresiile :

$$\frac{d\,[R^+_{(solv)}]}{dt} = k'_s\,[\text{solvent}]\,[R^+X^-] = k_s\,[R^+X^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

şi respectiv :

$$\frac{d[RZ]}{dt} = k_z [Z^-] [R^+X^-] \qquad (IV-29)$$

Astfel că rezultă :

$$\frac{[RZ]}{[R^+_{(solv)}]} = \frac{k_z [Z^-]}{k_s}$$

Viteza de reacţie, exprimată prin viteza de consum a reactantului *RX*, va fi atunci egală cu :

$$-\frac{d[RX]}{dt} = \frac{d[R^+_{(solv)}]}{dt} + \frac{d[RZ]}{dt} = \{k_s + k_z [Z^-]\} [R^+X^-] \qquad (IV-30)$$

Admiţînd pentru produsul intermediar instabil (perechea ionică) starea staţionară, rezultă :

$$\frac{d[R^+X^-]}{dt} = k_1 [RX] - k_{-1} [R^+X^-] - k_s [R^+X^-] - k_z [Z^-] [R^+X^-] \equiv 0 \qquad (IV-31)$$

$$[R^+X^-] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_s + k_z [Z^-]} [RX]$$

Cu aceasta viteza de reacţie devine :

$$-\frac{d[RX]}{dt} = \frac{k_1 \{k_s + k_z [Z^-]\}}{k_{-1} + k_s + k_z [Z^-]} [RX] = k_t [RX] \qquad (IV-32)$$

cu :

$$k_t = \frac{k_1 \{k_s + k_z [Z^-]\}}{k_{-1} + k_s + k_z [Z^-]} \qquad (IV-32\ a)$$

care în absenţa nucleofilului ($[Z^-]=0$) va fi de forma :

$$k_{z=0} = \frac{k_1 k_s}{k_{-1} + k_s} \qquad (IV-33)$$

Raportul constantelor de viteză în prezenţa şi absenţa nucleofilului ne conduce la expresiile :

$$\frac{k_t}{k_{z=0}} = \frac{(k_{-1} + k_s) \{k_s + k_z [Z^-]\}}{k_s \{k_{-1} + k_s + k_z [Z^-]\}} \qquad (IV-34\ a)$$

respectiv :

$$\frac{k_t}{k_{z=0}} = \frac{\left\{\frac{k_{-1}}{k_s} + 1\right\} \left\{1 + \frac{k_z}{k_s} [Z^-]\right\}}{\frac{k_{-1}}{k_s} + 1 + \frac{k_z}{k_s} [Z^-]} \qquad (IV-34\ b)$$

Putem deosebi două cazuri limită din punct de vedere al reactivității perechii ionice intermediare R^+X^- .

a) – Viteza de solvoliză este mică în comparație cu viteza de regenerare a moleculei RX inițiale, adică :

$$\frac{k_{-1}}{k_s} \to \infty$$

Vom avea atunci :

$$\lim_{k_{z=0}\left(\frac{k_{-1}}{k_s}\to\infty\right)} \frac{k_t}{} = 1 + \frac{k_z}{k_s}[Z^-] \qquad (IV-35)$$

b) – Viteza de regenerare a moleculei inițiale este mică în comparație cu viteza de solvoliză a perechii ionice, adică :

$$\frac{k_{-1}}{k_s} \to 0 \qquad (IV-36)$$

În acest caz rezultă :

$$\lim_{k_{z=0}\left(\frac{k_{-1}}{k_s}\to 0\right)} \frac{k_t}{} = 1 \qquad (IV-36)$$

Se poate arăta că primul caz limită corespunde schemei simplificate a substituției nucleofile bimoleculare SN_2,

$$RX \begin{cases} \xrightarrow{k'_s} R^+_{(solv)} \\ \xrightarrow[+Z^-\,(k'_Z)]{} RZ \end{cases} \qquad (IV-37)$$

pentru care se obține :

$$k_t = k'_z + k'_s[Z] \quad \text{și} \quad k_{z=0} = k'_s$$

adică :

$$\frac{k_t}{k_{z=0}} = 1 + \frac{k'_z}{k'_s}[Z^-] \qquad (IV-35\ a)$$

Cazul al doilea, $x = k_{-1}/k_s = 0$, care conduce la expresia $k_t = k_{z=0}$, reprezintă evident limita opusă, a mecanismului SN_1, în care solvatarea perechii de ioni este pasul hotărîtor în desfășurarea procesului de substituție nucleofilă.

Cazurile intermediare, $0 < x < \infty$, corespund cazurilor reale la care k_z crește, pe măsură ce concentrația nucleofilului crește, tinzînd către o valoare limită.

Reprezentînd raportul $k_t/k_z = 0$, în funcție de $[Z^-]$ se obține graficul din figura IV-3, care ne permite să apreciem mecanismul de desfășurare a reacției de substituție nucleofilă, urmărind desfășurarea procesului în prezența și în absența nucleofilului Z^-.

Scanned with OKEN Scanner

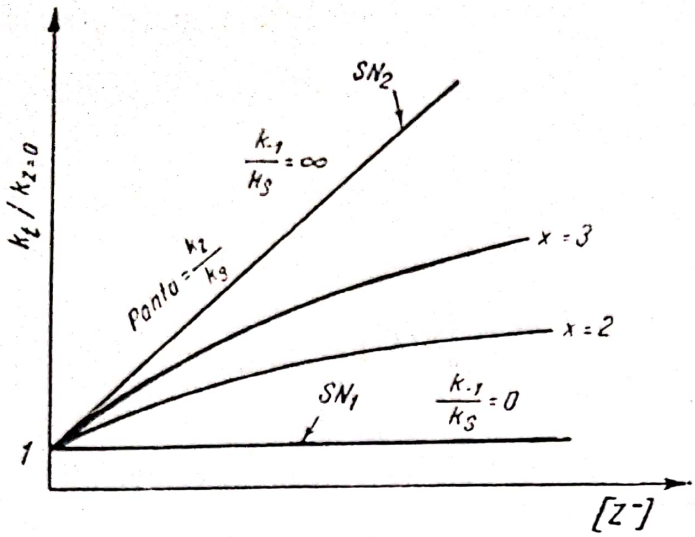


Fig. IV-3. Ordine de reacții limită și intermediare în cazul substituției nucleofile.

Pentru schema de reacție propusă de Weiner și Sneen, forma probabilă a coordonatei de reacție pentru diferitele cazuri posibile ale reacției de substituție nucleofilă este redată în figura IV-4. Această formă rezultă la suprapunerea celor două bariere de potențial, corespunzătoare celor două procese consecutive.

Se observă deci că făcînd apel la legile caracteristice reacțiilor paralele, se poate stabili mecanismul reacțiilor de substituție nucleofilă, care este de mare importanță pentru realizarea practică a acestor reacții, știind că cele două mecanisme limită sînt diferit influențate de factorii externi.

Ca o verificare a teoriei lui Sneen în tabelul de mai jos se dau valorile obținute la studiul cinetic al substituției nucleofile a 2-octilmesilatului în dioxan 30% la 36,2 °C.

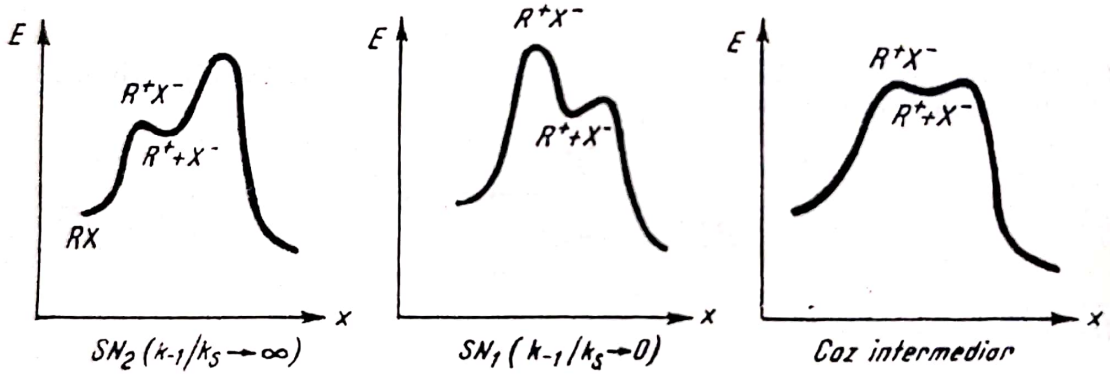


Fig. IV-4. Calea energetică de reacție în cazul proceselor de substituție nucleofilă. (x — coordonata de reacție).

Tabela IV-2

Cinetica solvolizei 2—octilmesilatului în dioxan 30% (după Sneen)

NaN_3	RN_3% exp.	RN_3% calc.	k_{exp} sec.$^{-1}$.10^4	k_{SN_2} sec^{-1}.10^4	k_t sec.$^{-1}$.10^4
—	—	—	1,74	—	—
0,0543	38,4	32,3	2,43	2,74	2,41
0,0571	39,3	34,1	2,26	2,80	2,43
0,0979	52,5	47,0	2,67	3,61	2,90
0,152	54,5	57,8	3,65	4,84	3,50
0,199	64,0	64,3	3,78	5,88	3,92
0,258	69,3	70,0	4,71	7,36	4,74
0,311	74,8	73,18	4,91	8,77	4,92

Scanned with OKEN Scanner

Avantajul mecanismului prin pereche de ioni intermediari a lui Sneen constă în faptul că permite cuprinderea și a efectului de solvent.

O singură dificultate este legată de necesitatea de a discuta de la caz la caz dacă perechea de ioni, R^+X^-, poate trece prin solvatare în ionul de carboniu caracteristic mecanismului SN_1.

Din acest punct de vedere se poate face o discuție privind influența substituienților, a grupei emergente (X^-), influența solventului și nucleofilului.

În cele ce urmează se vor prezenta în încheiere pe scurt cîteva reguli empirice privind influența diferiților factori asupra mecanismului reacției de substituție nucleofilă.

Influența radicalului R din RX, asupra reacției de substituție nucleofilă este o funcție implicită a structurii, precum și a naturii grupelor de atomi care intră în componența lui.

Grupele vecine influențează reactivitatea printr-o suprapunere de efecte inductive, mezomere sau sterice, care contribuie diferit după mediul în care are loc reacția.

Astfel de exemplu derivați de alchil primari reacționează cu precădere după mecanismul SN_2 în medii cu putere de ionizare mică.

Dacă crește puterea de ionizare, mecanismul se deplasează spre SN_1.

Entropia de activare a reacțiilor SN_2 fiind negativă, o structură mai complicată a lui R duce implicit la o micșorare a vitezei de reacție datorită unei negativizări mai pronunțate a entropiei.

În general se poate admite că stabilizarea cationului R^+ va fi cu atît mai pronunțată, cu cît structura lui este mai complicată.

În ceea ce privește sensibilitatea față de puterea de ionizare a mediului, se poate formula următorul șir:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \!\!\searrow\!\!\overset{+}{C}\!\!\nearrow > \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!\searrow\!\!\overset{+}{C}\!\!\nearrow H > R_1\overset{+}{C}H_2$$

care se explică prin variația stabilității cationilor în aceeași ordine.

Ca atare în funcție de natura solventului (mediu) aceste sisteme pot reacționa fie după mecanismul SN_1, fie și SN_2, iar un mediu cu putere de ionizare mare favorizează mecanismul SN_1, în timp ce creșterea nucleofilității mediului favorizează mecanismul SN_2.

În ceeace privește influența substituenților, s-au elaborat pe baza rezultatelor experimentale o serie de reguli privind influența α- și β- substituenților.

Astfel de exemplu α-substituienții alchilici stabilizează în medii puternic ionizante intermediarul carbocationic din seria alifatică, favorizînd mecanismul SN_1 efectul fiind mai puțin univoc în seria aromatică.

Influența α-substituenților arilici este și mai pronunțată datorită unui efect stabilizator suplimentar de conjugare $p-\pi$, ceea ce implică o predilecție a acestor compuși pentru mecanismul SN_1.

În schimb β-substituenții provoacă mai degrabă o scădere a vitezei de solvoliză, dar se manifestă și o serie de efecte secundare, astfel că întotdeauna vor exista „excepții" de la regula generală.

Scanned with OKEN Scanner

Suplimentar influenţa substituenţilor poate fi şi de natură stereochimică, dar nu se poate desprinde nici o regularitate cu privire la favorizarea unui anumit mecanism de reacţie.

Dacă sub influenţa solventului sau nucleofilului Z^-, gruparea emergentă X^- se poate stabiliza prin efecte interne ($-I$, $-M$, polarizabilitate etc.) sub formă de anion, aceasta va contribui totodată şi la o stabilizare a carbocationului.

Substanţele electrofile (solventul sau catalizatorii) pot contribui la stabilizarea grupei emergente X^- şi deci în general vor deplasa mecanismul de reacţie în favoarea substituţiei nucleofile SN_1.

IV.3. REACŢII SUCCESIVE SAU CONSECUTIVE

Reacţiile succesive se numără printre procesele chimice cele mai des întîlnite, mai ales în cadrul chimiei organice. După cum vom vedea, putem deosebi în funcţie de stabilitatea produsului intermediar, reacţii consecutive simple (de exemplu reacţiile de dezintegrare radioactivă, de policondensare, s. a.) şi reacţii în lanţ, caracterizate prin produşi intermediari foarte activi (atomi, radicali liberi sau ioni), care se regenerează în timpul desfăşurării procesului chimic. (Un tip aparte de reacţii în lanţ îl prezintă reacţiile de polimerizare şi de depolimerizare).

IV.3.a. **Reacţii succesive simple**

Pentru început vom considera cazul unei reacţii succesive simple, caracterizată de două secvenţe consecutive de reacţii unilaterale de ordin I. Dacă se ţine seama de particularităţile cinetice ale reacţiilor de alt ordin, concluziile la care vom ajunge vor fi general valabile.

Considerăm prin urmare procesul chimic redat de următoarea secvenţă de reacţii:

$$A \xrightarrow{k_1^1} B \xrightarrow{k_1^2} C \qquad (IV-38)$$

În această secvenţă de reacţii, A reprezintă reactantul, B un produs intermediar şi C produsul final de reacţie.

Aplicînd legile cinetice caracteristice proceselor de ordinul I putem formula pentru viteza de dispariţie a reactantului:

$$-\frac{dA}{dt} = k_1^1 A \qquad (IV-39)$$

iar pentru vitezele de formare alé produsului intermediar şi final:

$$\frac{dB}{dt} = k_1^1 A - k_1^2 B$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1^2 B \qquad (IV-40)$$

Scanned with OKEN Scanner

Soluția primei ecuații cinetice (IV−39) este simplă, cea cunoscută pentru reacții de ordinul I.

$$A = A_0 \exp(-k_1^1 t)$$

Cu aceasta, expresia pentru viteza de formare a produsului intermediar B devine egală cu:

$$\frac{dB}{dt} = k_1^1 A_0 \exp(-k_1^1 t) - k_1^2 B \qquad \text{(IV−41)}$$

care scrisă sub forma:

$$\frac{dB}{dt} + k_1^2 B = k_1^1 A_0 \exp(-k_1^1 t) \qquad \text{(IV−41 } a\text{)}$$

ne arată că este vorba de o ecuație diferențială lineară de ordinul unu în B a cărei soluții generale, ținînd seama de expresia:

$$\frac{dB}{dt} + k_1^2 B = 0$$

va fi proporțională cu $\exp(-k_1^2 t)$.

Prin urmare soluția particulară a ecuației de viteză (IV−41) va fi de forma:

$$B = \alpha_1 \exp(-k_1^2 t) + \alpha_2 \exp(-k_1^1 t) \qquad \text{(IV−42)}$$

Pentru a afla valorile coeficienților constanți α_1 și α_2 ținem seama de condițiile inițiale, adică că la $t=0$ avem $A=A_0$ și $B=B_0$.

În baza relației (IV−42) putem formula:

$$\frac{dB}{dt} = -k_1^2 \alpha_1 \exp(-k_1^2 t) - k_1^1 \alpha_2 \exp(-k_1^1 t)$$

Înlocuind în ecuația de viteză (IV−41a) se obține:

$$-k_1^2 \alpha_1 \exp(-k_1^2 t) - k_1^1 \alpha_2 \exp(-k_1^1 t) + k_1^2 [\alpha_1 \exp(-k_1^2 t) + \alpha_2 \exp(-k_1^1 t)] =$$
$$= k_1 A_0 \exp(-k_1^1 t)$$

de unde rezultă:

$$\alpha_2 = \frac{k_1^1 A_0}{k_1^2 - k_1^1} \qquad \text{(IV−43)}$$

Înlocuind acest rezultat în expresia (IV−42) rezultă:

$$B = \alpha_1 \exp(-k_1^2 t) + \frac{k_1^2 A_0}{k_1^2 - k_1^1} \exp(-k_1^1 t)$$

și ținînd seama că la $t=0$, $B=B_0$, se obține:

$$\alpha_1 = B_0 - \frac{k_1^1 A_0}{k_1^2 - k_1^1} \qquad \text{(IV−44)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu aceasta, soluția ecuației diferențiale lineare de ordin I, care guvernează viteza de formare a produsului intermediar B devine:

$$B=B_0\exp(-k_1^2t)+\frac{k_1^1A_0}{k_1^2-k_1^1}(\exp(-k_1^1t)-\exp(-k_1^2t)) \qquad (IV-45)$$

sau dacă se poate neglija concentrația inițială a lui B, adică cînd $B_0=0$, vom avea:

$$B=\frac{k_1^1A_0}{k_1^2-k_1^1}\exp(-k_1^1t)-\exp(-k_1^2t) \qquad (IV-45\ a)$$

Soluția pentru ecuația vitezei de formare a produsului final C se găsește cel mai ușor din condițiile de stoichiometrie ale reacției succesive:

$$A+B+C=A_0+B_0+C_0 \qquad (IV-46)$$

care ne conduce la expresia:

$$\frac{dA}{dt}+\frac{dB}{dt}+\frac{dC}{dt}=0 \qquad (IV-46\ a)$$

Presupunînd că pornim de la A_0 pur, relația (IV−46) mai poate fi scrisă:

$$A+B+C=A_0 \qquad (IV-46\ b)$$

întrucît la $t=0$ avem $B_0=0$ și $C_0=0$.

Ținînd seama de ecuația (IV−46b) putem formula:

$$C=A_0-A-B$$

$$C=A_0-A_0\exp(-k_1^1t)-\frac{k_1^1A_0}{k_1^2-k_1^1}\{\exp(-k_1^1t)-\exp(-k_1^2t)\}$$

care prin reformulări ne conduce la:

$$C=A_0\left[1-\exp(-k_1^1t)-\frac{k_1^1}{k_1^2-k_1^1}\{\exp(-k_1^1t)-\exp(-k_1^2t)\}\right]$$

sau:

$$C=A_0\left(1+\frac{k_1^1\exp(-k_1^2t)-k_1^2\exp(-k_1^1t)}{k_1^2-k_1^1}\right) \qquad (IV-47)$$

Dacă $B_0\neq0$ și $C_0\neq0$, atunci soluția se prezintă sub o formă mai complicată:

$$C=A_0\left(1+\frac{k_1^1\exp(-k_1^2t)-k_1^2\exp(-k_1^1t)}{k_1^2-k_1^1}\right)+B_0\{1-\exp(-k_1^2t)\}+C_0 \qquad (IV-48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, dacă admitem că plecăm de la substanța A pură, cele trei soluții ale ecuațiilor de viteză vor fi redate de expresiile următoare:

$$-\frac{dA}{dt}=k_1^1 A; \qquad A=A_0 \exp(-k_1^1 t)$$

$$\frac{dB}{dt}=k_1^1 A-k_1^2 B; \qquad B=A_0\frac{k_1^1}{k_1^2-k_1^1}\{\exp(-k_1^1 t)-\exp(-k_1^2 t)\}$$

$$\frac{dC}{dt}=k_1^2 B; \qquad C=A_0\left\{1+\frac{k_1^1\exp(-k_1^2 t)-k_1^2\exp(-k_1^1 t)}{k_1^2-k_1^1}\right\} \qquad (IV-49)$$

Reprezentarea grafică a acestor expresii ne conduce la tabloul din figura IV-5.

În baza ecuațiilor cinetice și ținînd seama de reprezentarea lor grafică din figura IV-5, putem desprinde cîteva aspecte caracteristice reacțiilor succesive.

1. — *Reactantul A* se consumă conform unei reacții tipice de ordinul I.

2. — *Produsul intermediar B*. Viteza lui de formare va fi la începutul procesului chimic mai mare decît viteza de consum, conducînd la o acumulare de B, pînă ce la un anumit grad de transformare care depinde de stabilitatea produsului intermediar, cele două viteze devin egale. Ulterior va predomina viteza de dispariție a lui B. Cu alte cuvinte vom putea deosebi trei etape caracteristice ale reacției succesive din punct de vedere al acumulării produsului intermediar B.

$$k_1^1 A > k_1^2 B$$

$$k_1^1 A = k_1^2 B$$

și

$$k_1^1 A < k_1^2 B \qquad (IV-50)$$

Pornind de la expresia (IV—49) corespunzătoare, putem calcula atît timpul necesar instalării concentrației maxime în B, cît și cîteva caracteristici privind această concentrație maximă a produsului intermediar, dată de expresia:

$$[B]_{max}=\frac{k_1^1}{k_1^2}[A]_{\tau_{max}} \qquad (IV-51)$$

Ținînd seama că:

$$B=A_0\frac{k_1^1}{k_1^2-k_1^1}\{\exp(-k_1^1 t)-$$

$$-\exp(-k_1^2 t)\}$$

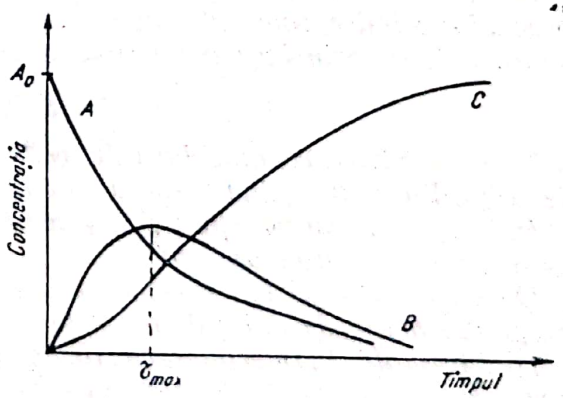


Fig. IV-5. Curbele cinetice în cazul reacțiilor succesive de ordin I:
A — reactant; B — produs de reacție intermediar; C — produs final de reacție; τ_{max} — timpul de inducție.

Scanned with OKEN Scanner

obținem :

$$\left[\frac{dB}{dt}\right]_{max} = A_0 \frac{k_1^1}{k_1^2 - k_1^1} \{-k_1^1 \exp(-k_1^1 t) + k_1^2 \exp(-k_1^2 t)\} \equiv 0$$

de unde rezultă :

$$\tau_{max} = \frac{1}{k_1^2 - k_1^1} \ln \frac{k_1^2}{k_1^1} \qquad (IV-52)$$

Luînd în considerare semnificația cinetică a constantelor de viteză, dată de legea lui Arrhenius, expresia (IV−51) mai poate fi scrisă și sub forma :

$$[B]_{max} = \frac{A^1 \exp(-E_A^1/RT)}{A^2 \exp(-E_A^2/RT)} [A]_{\tau_{max}} \qquad (IV-53)$$

Întrucît este vorba de două reacții succesive de ordinul I, putem admite că factorii preexponențiali sînt aproximativi egali $A^1 \sim A^2$, astfel că putem formula :

$$[B]_{max} \cong \exp[-(E_A^1 - E_A^2)/RT] [A]_{\tau_{max}} \qquad (IV-54)$$

ceea ce ne arată că concentrația maximă a produsului intermediar depinde în primul rînd de diferența dintre energiile de activare caracteristice celor două procese succesive.

Ținînd seama că produsul intermediar este mai puțin stabil, adică mai reactiv decît reactantul, vom avea în cazul reacțiilor succesive întotdeauna $E_A^1 > E_A^2$, iar diferența dintre energiile de activare va fi cu atît mai mare, cu cît produsul intermediar este mai reactiv.

Acest lucru ne indică că semnul exponentului din expresia (IV−54) va avea întotdeauna o valoare negativă și prin urmare, trebuie mărită temperatura de reacție dacă se urmărește obținerea unei concentrații mai mare în produsul intermediar. Cu cît produsul intermediar este mai instabil, cu atît trebuie ridicată temperatura mai mult pentru a obține o concentrație mare în produsul intermediar.

Deoarece la reacții succesive avem întotdeauna $E_A^1 > E_A^2$, indiferent de tipul proceselor chimice, vom putea deosebi, ținînd seamă și de valorile coeficienților preexponențiali, în principiu două situații diferite :

a) $k_1^2 \gtrsim k_1^1$

adică reactivitatea compusului intermediar este mai mare decît a reactantului, dar de ordinul acestuia, fiind vorba de un produs intermediar relativ stabil chimic.

În acest caz, concentrația $[B]_{max}$ are o valoare finită, durata de viață a produsului intermediar fiind apreciabilă.

De asemenea timpul de instalare a concentrației maxime a produsului intermediar, τ_{max} este mare, de ordinul minutelor.

În consecință, la interpretarea cinetică a reacției succesive de acest tip nu se poate aplica aproximarea stării staționare pentru produsul intermediar.

b) $k_1^2 \gg k_1^1$

În acest caz au o valoare mică atît concentrația maximă a compusului intermediar, $[B]_{max}$, cît și timpul necesar instalării acesteia, τ_{max}. Reactivitatea produsului

Scanned with OKEN Scanner

intermediar este foarte mare în comparație cu a reactantului, fiind vorba de un produs instabil, activ, cu durata medie de viață mică, dată de expresia:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1^2} \ln 2$$

caracteristică proceselor de ordinul I.

De data aceasta se poate aplica aproximarea stării staționare pentru produsul intermediar.

3. — *Produsul final de reacție C.*

În ceea ce privește formarea produsului final, C, aceasta este caracterizată de o „perioadă de inducție", în timpul căreia viteza crește continuu, reacția prezentînd un caracter de autoaccelerare. Viteza de formare a produsului final atinge în timp o valoare staționară, maximă, scăzînd ulterior datorită consumului de reactant.

Corespunzător vorbim de un timp de inducție, τ, care prin definiție este timpul necesar ca viteza de formare a lui C să atingă valoarea ei maximă.

Arbitrar acest timp de inducție este caracterizat prin punctul de inflexiune al curbei C, care corespunde totodată maximului din curba pentru B. Cu alte cuvinte timpul de inducție, τ, poate fi definit prin condițiile $d^2C/dt^2=0$ și respectiv $dB/dt=0$, fiind egal deci cu timpul, τ_{max}, necesar instalării concentrației maxime a produsului intermediar.

Perioada de inducție joacă un rol mare în cazul reacțiilor succesive, ea putînd întîrzia mult desfășurarea procesului de formare a produsului final de reacție. Ținînd seama că perioada de inducție se confundă cu timpul necesar ca substanța intermediară B să atingă concentrația maximă, ea poate fi redusă prin adaos de B.

Adaosul optim va fi cel corespunzător condițiilor de maxim, adică $[B]_{max}$. Un adaos mai mic decît $[B]_{max}$ nu va înlătura complet perioada de inducție, în timp ce un adaos mai mare nu are nici un sens, deoarece în aceste condiții, conform expresiei (IV−50) vom avea $k_1^1 A < k_1^2 B$, iar formarea lui C va prezenta la început mai întîi o scădere pronunțată a vitezei de reacție, pînă ce aceasta atinge aceeași valoare maximă staționară. Acest lucru rezultă mai clar din curbele cinetice redate în figura IV-6.

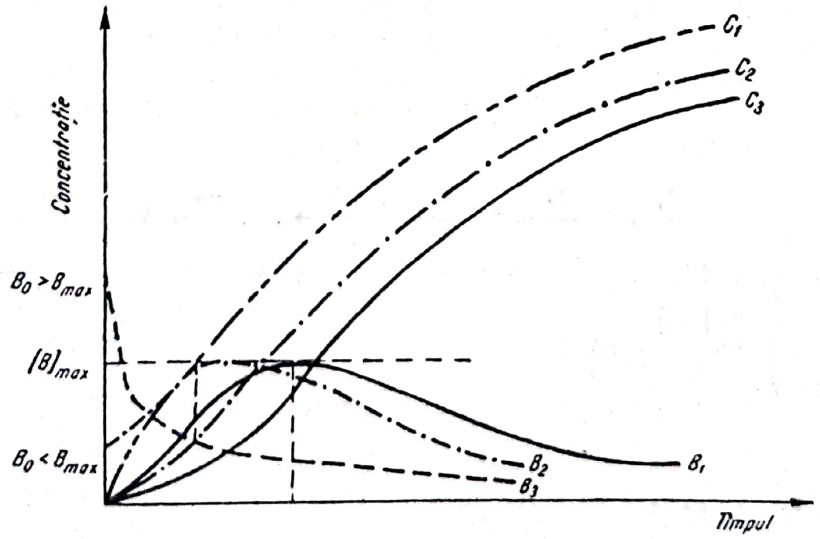


Fig. IV-6. Curbele cinetice tipice pentru reacții succesive cu adaos inițial de produs intermediar *B*.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele prezentate se pot desprinde cîteva caracteristici tipice reacţiilor succesive.

a) – Reacţia prezintă un caracter de autoaccelerare în decursul unei perioade de inducţie, în care viteza de reacţie creşte, tinzînd spre o valoare staţionară maximă.

b) – Adaosul de produs intermediar poate conduce la dispariţia perioadei de inducţie şi a fenomenului de autoaccelerare.

c) – Produsul intermediar este mai puţin stabil chimic decît reactantul. Cu cît produsul intermediar este mai activ chimic, cu atît este mai justificată aplicarea aproximaţiei de stare staţionară pentru variaţia concentraţiei acestuia.

d) – Este necesară folosirea unei temperaturi de reacţie mai ridicate dacă se urmăreşte obţinerea produsului intermediar; corespunzător trebuie însă micşorat timpul de reacţie.

e) – Stoichiometria reacţiei impune ca suma $A+B+C=A_0$, dacă se porneşte de la reactantul A pur.

În încheiere la această discuţie, se vor prezenta cîteva exemple tipice de reacţii succesive.

IV.3.1. Dezintegrarea radioactivă

Cazul reacţiilor succesive de ordinul I se întîlneşte într-o familie de dezintegrare radioactivă, unde, după cum se ştie pot avea loc însă şi reacţii de ramificare. Astfel se cunosc următoarele serii sau familii radioactive naturale:

a) – familia uraniului,
b) – familia toriului,
c) – familia actiniului.

În afară de acestea, există o familie a elementelor radioactive artificiale, cunoscută sub denumirea de familia neptuniului.

Discuţia amănunţită a acestor serii de dezintegrare radioactivă depăşeşte cu mult scopul acestei prezentări, iar pentru analizele ce urmează ne vom referi doar la schema din figura IV-7 privind transformarea radiului şi a produşilor lui de dezintegrare, care formează o parte din familia uraniului.

Neglijînd reacţiile de ramificare, observăm că reacţiile de dezintegrare radioactivă constituie o secvenţă de procese de ordinul I succesive, adică putem formula seria de reacţii:

$$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3 \xrightarrow{k_3} A_4 \xrightarrow{k_4} \ldots \xrightarrow{k_n} A_{n+1} \qquad (IV-55)$$

Setul de ecuaţii diferenţiale caracteristice acestei serii este dat de expresiile:

$$\begin{aligned} d[A_1]/dt &= -k_1[A_1] \\ d[A_2]/dt &= k_1[A_1] - k_2[A_2] \\ d[A_3]/dt &= k_2[A_2] - k_3[A_3] \\ &\vdots \\ d[A_{n+1}]/dt &= k_n[A_n] \end{aligned} \qquad (IV-56)$$

înţelegînd prin A_{n+1} produsul final, chimic stabil, al familiei radioactive.

Scanned with OKEN Scanner

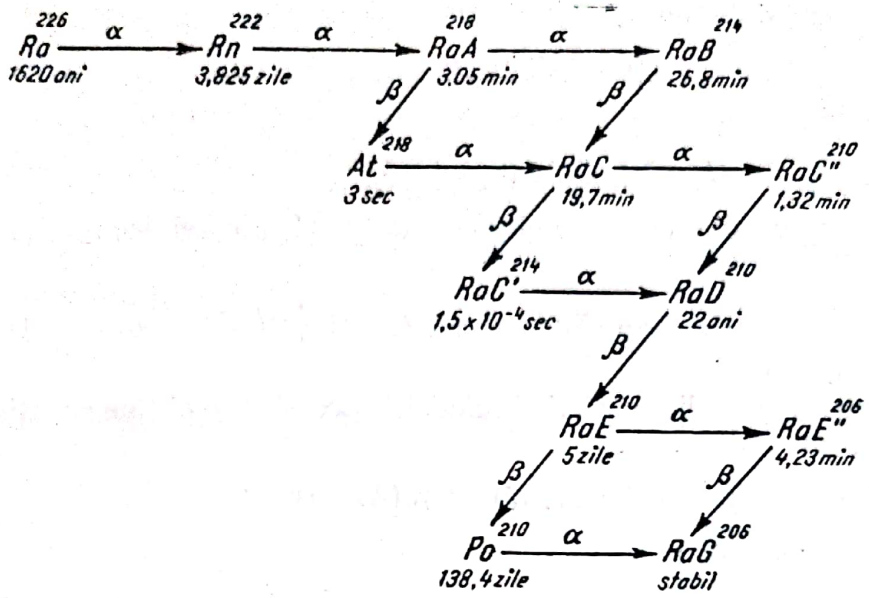


Fig. IV-7. Schema de dezintegrare radioactivă naturală a radiului.

Notînd diferenţiala $\frac{d}{dt}=D$, putem reformula setul de ecuaţii diferenţiale după cum urmează:

$$(D+k_1)\,[A_1]=0$$
$$(D+k_2)\,[A_2]=k_1\,[A_1]$$
$$(D+k_3)\,[A_3]=k_2\,[A_2] \qquad (IV-57)$$
$$\cdot$$
$$\cdot$$
$$\cdot$$
$$(D+k_t\,[A_t]=k_{t-1}\,[A_{t-1}])$$

Diferenţiind de exemplu expresia:

$$(D+k_2)\,[A_2]=k_1\,[A_1] \qquad (IV-57\ a)$$

adică:

$$\frac{d^2[A_2]}{dt^2}+k_2\frac{d[A_2]}{dt}=k_1\frac{d[A_1]}{dt} \qquad (IV-58)$$

şi înlocuind din relaţiile (IV−56) şi (IV−57)

$$\frac{d[A_1]}{dt}=-k_1[A_1]=-\left(\frac{d[A_2]}{dt}+k_2[A_2]\right)$$

se obţine:

$$\frac{d^2[A_2]}{dt^2}+k_2\frac{d[A_2]}{dt}+k_1\frac{d[A_2]}{dt}+k_1k_2[A_2]=0 \qquad (IV-59)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv revenind la notația prescurtată introdusă:

$$(D^2+k_1D+k_2D+k_1k_2)\,[A_2]=0$$

sau regrupînd:

$$(D+k_1)\,(D+k_2)\,[A_2]=0 \qquad (IV-60)$$

care este o ecuație diferențială liniară de ordin II, a cărei soluție generală de forma:

$$[A_2]=\alpha_{21}\exp(-k_1t)+\alpha_{22}\exp(-k_2t) \qquad (IV-60\ a)$$

este bine cunoscută.

În mod analog prin diferențieri și înlocuiri succesive se obține ecuația diferențială lineară de ordinul i.

$$[(D+k_1)\,(D+k_2)\,(D+k_3)\,\ldots\,(D+k_i)]\,[A_i]=0 \qquad (IV-61)$$

avînd soluția generală:

$$[A_j]=\alpha_{i1}\exp(-k_1t)+\alpha_{i2}\exp(-k_2t)+\ \ldots\ +\alpha_{ii}\exp(-k_it) \qquad (IV-61\ a)$$

Constantele de integrare α_{ij} se determină din condițiile inițiale cînd pentru $t=0$; $[A_1]=[A_1]_0$, iar $[A_2]$, $[A_3]$ etc., $[A_i]=0$.

Astfel rezultă pentru ecuația diferențială lineară de ordin II (IV−60 *a*) cu $[A_2]_0=0$ la $t=0$:

$$\alpha_{21}+\alpha_{22}=0 \qquad (IV-62)$$

sau dacă $[A_2]_0\neq 0$

$$\alpha_{21}+\alpha_{22}=[A_2]_0 \qquad (IV-62\ a)$$

Ținînd seama de relația (IV−62), expresia (IV−60*a*) se transformă în:

$$[A_2]=\alpha_{21}\,[\exp(-k_1t)-\exp(-k_2t)]$$

care prin diferențiere conduce la:

$$\frac{d\,[A_2]}{dt}=-\alpha_{21}\,[k_1\exp(-k_1t)-k_2\exp(-k_2t)]$$

Luînd în considerare și expresia corespunzătoare din șirul de ecuații (IV−56):

$$\frac{d\,[A_2]}{dt}=k_1\,[A_1]-k_2\,[A_2]$$

rezultă cu condiția: $[A_2]_0=0$ la $t=0$

$$\alpha_{21}=\frac{k_1\,[A_1]}{k_2-k_1} \qquad (IV-63)$$

Cu aceasta, expresia (IV−60 *a*) pentru variația concentrației produsului intermediar devine egală cu:

$$[A_2]=[A_1]_0\,\frac{k_1}{k_2-k_1}\,[\exp(-k_1t)-\exp(k_2t)] \qquad (IV-60b)$$

Scanned with OKEN Scanner

care este identică cu expresia (IV−45 *a*) obținută pentru secvența simplă de două reacții succesive de ordin I.

În mod similar se pot deduce din aproape în aproape, soluțiile corespunzătoare ecuațiilor diferențiale lineare de ordin superior.

Pentru produsul intermediar de ordinul i, ținînd seama că la $t=0$ în afară de $[A_1]=[A_1]_0$, restul concentrațiilor inițiale sînt egale cu zero, rezultă că toate expresiile de viteză $\frac{d[A_i]}{dt}$ care urmează după $\frac{d[A_2]}{dt}$, cît și derivatele de ordin superior devin toate egale cu zero.

Introducînd aceste valori în relația (IV−61) rezultă ecuația suplimentară:

$$(D^i A_i)_0 = -(k_1+k_2+\ldots+k_i)(D^{i-1}A_i)_0 = -\sum_{i=1}^{i} k_i (D^{i-1}A_i)_0 \qquad \text{(IV−64)}$$

Diferențiind și înlocuind succesiv ca și în cazul deducerii expresiei (IV−59) rezultă în final:

$$(D^{i-1}A_i)_0 = k_{i-1}k_{i-2}\ldots k_2 k_1 [A_1]_0 = \prod_{i=1}^{i-1} k_i [A_1]_0 \qquad \text{(IV−65)}$$

Înlocuind în (IV−64) se obține:

$$(D^i A_i)_0 = -\sum_{i=1}^{i} k_i \prod_{i=1}^{i-1} k_i [A_1]_0$$

Diferențiind expresia (IV−61 *a*) pentru A_i de i ori și ținînd seama de condițiile inițiale, formulate mai sus, rezultă următorul set de ecuații lineare independente [15].

$$\begin{aligned}
&\alpha_{i_1}+\alpha_{i_2}+\ldots+\alpha_{ii}=0\\
&k_1\alpha_{i_1}+k_2\alpha_{i_2}+\ldots+k_i\alpha_{ii}=0\\
&k_1^2\alpha_{i_1}+k_2^2\alpha_{i_2}+\ldots+k_i^2\alpha_{ii}=0\\
&\vdots\\
&k_1^{i-2}\alpha_{i_1}+k_2^{i-2}\alpha_{i_2}+\ldots+k_i^{i-2}\alpha_{ii}=0\\
&k_1^{i-1}\alpha_{i_1}+k_2^{i-1}\alpha_{i_2}+\ldots+k_i^{i-1}\alpha_{ii}=\prod_{i=1}^{i-1} k_i [A_1]_0\\
&k_1^{i}\alpha_{i_1}+k_2^{i}\alpha_{i_2}+\ldots+k_i^{i}\alpha_{ii}=-\sum_{i=1}^{i} k_i \prod_{i=1}^{i-1} k_i [A_1]_0
\end{aligned} \qquad \text{(IV−66)}$$

care poate fi utilizat pentru a evalua constantele de integrare α_{ij} în funcție de constantele de viteză k_i și concentrația inițială a reactantului $[A_1]_0$. Luînd însă în considerare că seriile radioactive pornesc de la un izotop cu durată de viață foarte lungă în comparație cu a produșilor intermediari de filiațiune, se poate admite instalarea unei stări staționare, a unui „echilibru radioactiv" în care fiecare izotop radioactiv de filiațiune va fi prezent într-o concentrație relativ constantă în comparație cu cea a izotopului mamă.

Scanned with OKEN Scanner

Așa de exemplu izotopul uraniu I, capul familiei radioactive a uraniului, are un timp de înjumătățire de $4{,}5 \cdot 10^9$ ani, astfel că într-adevăr este justificată admiterea stării staționare pentru produșii intermediari de filiațiune.

Aceste concentrații se pot deduce din setul caracteristic al ecuațiilor de viteză (IV–56), admițînd pentru produșii intermediari aproximarea stării staționare, adică :

$$\frac{d[A_2]}{dt} = \frac{d[A_3]}{dt} = \ldots = \frac{d[A_i]}{dt} \equiv 0$$

de unde rezultă, ținînd seamă de ecuațiile (IV–56)

$$[A_2] = \frac{k_1}{k_2}\ [A_1]$$

$$[A_3] = \frac{k_2}{k_3}[A_2] = \frac{k_1}{k_3}[A_1]$$

$$\vdots$$

$$[A_i] = \frac{k_{i-1}}{k_i}[A_{i-1}] = \ldots = \frac{k_1}{k_i}[A_1] \qquad \text{(IV–67)}$$

și cum în cazul reacțiilor de ordin I, timpurile de înjumătățire sînt invers proporționale cu constantele de viteză, $\tau_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$ rezultă că într-o serie radioactivă, fiecare izotop este prezent într-o concentrație proporțională cu timpul său de înjumătățire.

$$[A_2] = \frac{\tau_2}{\tau_1}[A_1]$$

$$\vdots \qquad \text{(IV–68)}$$

$$[A_i] = \frac{\tau_i}{\tau_1}[A_1]$$

IV.3.2. Cinetica reacțiilor de policondensare

Reacțiile de policondensare între substanțe organice polifuncționale, pot fi prezentate ca un al doilea exemplu de reacții succesive, care totodată constituie un caz particular al reacțiilor consecutive de ordin II. Amintim că printr-o reacție de condensare se înțelege în chimia organică interacțiunea dintre două grupe funcționale a unor substanțe, însoțită de eliminarea unor molecule mici și formarea unui nou compus, prin „condensarea" resturilor moleculare. Un exemplu de reacție de condensare este reacția de esterificare :

$$ROH + HOOCR_1 \rightleftharpoons ROOCR_1 \quad (-H_2O)$$

În cadrul reacțiilor de policondensare, cazul cel mai simplu îl constituie reacțiile de policondensare între substanțe bifuncționale, cînd se obține un polimer linear.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă monomerii sînt tri- sau poli-funcţionali apare posibilitatea de ramificare şi formarea unor polimeri reticulaţi.

Admiţînd cazul cel mai simplu al reacţiei de policondensare dintre substanţe bifuncţionale cu cîte două grupări funcţionale identice, procesul de policondensare poate fi formulat după cum urmează:

$$X-A-X+Y-B-Y \xrightarrow{-XY} X-AB-Y+X-A-X \xrightarrow{-XY} X-$$

$$-ABA-X+Y-B-Y \xrightarrow{-XY} X-(AB)_2-Y+\ldots \qquad (IV-69)$$

Observăm că compusul $X-(AB)_2-Y$ se poate forma şi în urma reacţiei dintre molecule dimere:

$$X-AB-Y+X-AB-Y \xrightarrow{-XY} X-(AB)_2-Y \qquad (IV-69\,a)$$

În funcţie de natura grupelor funcţionale, reacţiile de policondensare pot fi şi reacţii de echilibru consecutive.

Subliniem că în cazul cînd $A=B$ se obţine un homopolimer, pe cînd atunci cînd $A\neq B$, un copolimer, posibilităţile de succesiune fiind numeroase în funcţie şi de natura grupelor funcţionale.

Pentru simplificarea interpretării cinetice admitem că reactivitatea grupelor funcţionale (active) X şi Y, în principiu nu depinde de faptul dacă ele se găsesc într-o moleculă de monomer sau polimer; cu alte cuvinte, presupunem că reactivitatea grupelor funcţionale nu este influenţată de lungimea lanţului molecular. Observăm de asemenea că în timpul reacţiei de policondensare se modifică doar numărul grupelor funcţionale, care se micşorează continuu în timpul procesului, astfel că încercarea noastră de interpretare cinetică va porni de la această constatare.

Ipoteza reactivităţii egale a grupelor funcţionale, este sprijinită de datele experimentale, iar în tabela IV-3 se prezintă cîteva rezultate caracteristice privind constantele de viteză a esterificării unor acizi graşi mono- şi dicarboxilici [12]. Pentru discuţia cinetică să notăm concentraţiile grupelor funcţionale la un moment dat al reacţiei x şi respectiv y, iar concentraţiile iniţiale cu x_0 şi y_0.

Tabela IV-3

Constantele vitezelor de esterificare în seria omoloagă de acizi graşi monocarboxilici A şi dicarboxilici B, la 25 °C, conform ecuaţiilor:

A) $H-(CH_2)_n-COOH+C_2H_5OH \xrightarrow[HCl]{k_A} H-(CH_2)_n-COOC_2H_5+H_2O$

B) $HOOC-(CH_2)_n-COOH+C_2H_5OH \xrightarrow[HCl]{k_B} HOOC-(CH_2)_n-COOC_2H_5+H_2O$

Lungimea moleculei n	$k_A \cdot 10^4$ g. l^{-1} sec^{-1}	$k_B \cdot 10^4$ g. l^{-1} sec^{-1}
1	22,1	—
2	15,3	6,0
3	7,5	8,7
4	7,4	8,4
5	7,4	7,8
6	—	7,3
7	—	—
8	7,5	—
9	7,4	—
peste*	7,6	—

* Media ±0,2 pentru $n=11$, 13, 15 şi 17

Scanned with OKEN Scanner

În momentul inițial la $t=0$ sistemul va conține numai molecule de monomeri și cum fiecare moleculă de monomer conține cîte două grupe funcționale, concentrația inițială a monomerilor va fi egală cu $\frac{1}{2}(x_0+y_0)$.

Întrucît numărul grupelor constitutive al monomerilor (adică în cazul nostru *A* și *B*) nu se schimbă în timpul procesului de policondensare, acesta va rămîne constant, egal cu $1/2\,(x_0+y_0)$.

Practic, în timpul policondensării moleculele de monomer dispar din sistem încă din stadiile inițiale ale procesului, deoarece probabilitatea de ciocnire a monomerilor este cu mult mai mare, atît datorită mobilității mărite a acestora, dar și datorită concentrației inițiale mari, astfel că se poate admite că în timpul desfășurării procesului în sistemul reactant există numai molecule polimere cu o greutate moleculară mereu crescîndă. Cum fiecare moleculă de polimer conține de asemenea numai două grupe funcționale, concentrația lor va fi egală cu $1/2\,(x+y)$ În consecință, gradul mediu de policondensare adică numărul mediu de grupe monomere din moleculele polimere poate fi exprimat prin raportul:

$$\bar{p}=\frac{x_0+y_0}{x+y} \qquad \text{(IV–70)}$$

Cum în timpul procesului de policondensare numărul grupelor funcționale scade continuu (în fiecare etapă de policondensare se elimină cîte o moleculă XY) gradul de polimerizare va crește necontenit. Ținînd seama că datorită stoichiometriei reacției de policondensare, numărul grupelor funcționale *X* consumate este egal cu numărul grupelor funcționale *Y* consumate, putem formula:

$$x_0-x=y_0-y \qquad \text{(IV–71)}$$

Observăm că procesul de policondensare va înceta în momentul în care se consumă în întregime una din cele două grupe funcționale.

Să admitem că inițial am avut y_0 mai mare ca x_0. Atunci la sfîrșitul reacției se vor fi consumat în întregime grupele funcționale *X*, ($x_\infty=0$), iar concentrația finală a grupelor funcționale, *Y*, rămase va fi egală cu:

$$y_\infty=y_0-x_0 \qquad \text{(IV–72)}$$

Ținînd seama de această observație, putem formula pentru gradul mediu final de policondensare expresia:

$$\bar{p}_\infty=\frac{x_0+y_0}{y_\infty}=\frac{x_0+y_0}{y_0-x_0} \qquad \text{(IV–73)}$$

De aici rezultă că există o posibilitate de dirijare a greutății medii a policondensatelor. Greutatea moleculară va fi cu atît mai ridicată, cu cît diferența y_0-x_0 este mai mică în comparație cu suma x_0+y_0, adică cu cît raportul grupelor funcționale este mai apropiat de cel stoichiometric.

Totodată este posibilă întreruperea și continuarea procesului de policondensare, prin adaosul în porțiuni a unuia dintre monomeri, ceea ce practic joacă un rol însemnat.

Admițînd că interacțiunea grupelor funcționale are loc după o reacție de ordinul II și că reactivitatea lor nu este influențată de lungimea lanțului macromole-

Scanned with OKEN Scanner

culelor, putem formula următoarea ecuație de viteză pentru procesul de policondensare:

$$-\frac{dy}{dt}=kxy \qquad (IV-74)$$

Ținînd seama că în baza stoichiometriei reacției de policondensare putem formula $x=x_0-(y_0-y)$ se obține, înlocuind în expresia (IV−74):

$$-\frac{dy}{dt}=k\,[x_0-(y_0-y)]\,y \qquad (IV-74\ a)$$

care prin integrare, aplicînd metoda descompunerii în fracții simple:

$$-\frac{dy}{[x_0-(y_0-y)]\,y}=k\,dt$$

$$\frac{1}{[x_0-(y_0-y)]\,y}=\frac{A}{x_0-(y_0-y)}+\frac{B}{y}$$

$$Ay+B\,[x_0-(y_0-y)]\equiv 1$$

adică:

$$A=-B \text{ și } B=\frac{1}{x_0-y_0}$$

ne conduce la relația:

$$\frac{1}{y_0-x_0}\ln\frac{x_0y}{y_0\,(x_0-(y_0-y))}=kt \qquad (IV-75)$$

respectiv:

$$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{1}{y_0-x_0}\ln\frac{x_0y}{y_0\,[x_0-(y_0-y)]}$$

care ne permite să urmărim cinetica procesului de policondensare și să evaluăm parametrii cinetici caracteristici, urmărind doar variația concentrației uneia dintre cele două grupe funcționale.

În cazul folosirii unor amestecuri apropiate stoichiometrice cu $y_0\sim x_0$, avem și $y\sim x$, astfel încît se poate simplifica ecuația de viteză și se poate aplica o ecuație tipică proceselor chimice simple de ordin II:

$$-\frac{dy}{dt}=ky^2 \qquad (IV-76)$$

care ne conduce prin integrare la relația:

$$\frac{1}{y}=\frac{1}{y_0}+kt \qquad (IV-76\ a)$$

În aceste condiții gradul mediu momentan de policondensare (IV−70) va fi dat de expresia:

$$\overline{p}=\frac{y_0}{y}$$

Scanned with OKEN Scanner

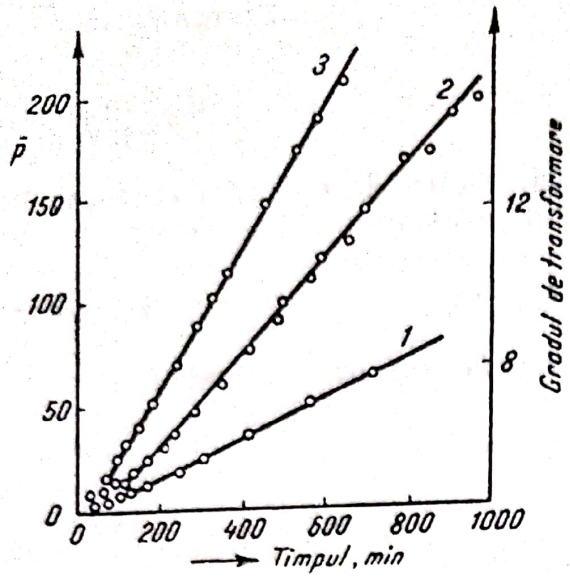


Fig. IV-8. Variația gradului de policondensare în reacția dintre dietilenglicol și acid adipic :

1 — esterificarea dietilenglicolului (dEG) cu acid caprilic (monobazic) la 166 °C; 2 — policondensarea dEG cu acid adipic la 166 °C; 3 — idem la 202 °C (pentru scară înmulțită cu 2).

sau ținînd seama de ecuația cinetică integrală, de

$$\bar{p} = 1 + ky_0 t \qquad (IV-77)$$

care ne arată că gradul mediu de poli condensare trebuie să crească linear în funcție de timp fapt confirmat de rezultatele experimentale, cu excepția gradelor mici de policondensare unde se face încă simțită o anumită diferență între reactivitățile respective ale grupelor funcționale. Aceasta dispare însă după ce s-a atins un anumit grad mediu minim de policondensare. Acest lucru este confirmat de rezultatele prezentate în figura alăturată care se referă la reacția de policondensare a dietilenglicolului cu acidul adipic în prezență de 0,4 moli % acid p-toluensulfonic (în calitate de catalizator) [13].

$$_pHO\,(CH_2)_2\,O\,(CH_2)_2\,OH + {}_pHOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow HO-\left[-(CH_2)_2\,O\,(CH_2)_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\right]_p-H + {}_pH_2O$$

Pentru comparație este redată în figura IV-8 și variația gradului de esterificare pentru esterificarea dietilenglicolului cu acid caprilic, un acid monobazic.

Liniaritatea dreptelor obținute după primele grade de transformare confirmă valabilitatea principiului admis de reactivitate egală a grupelor funcționale, indiferent de lungimea lanțului macromolecular.

Distribuția moleculelor de polimeri în jurul valorii medii a gradului de policondensare $\bar{p}$, va fi cu atît mai largă, cu cît greutatea moleculară medie, respectiv gradul mediu de policondensare vor fi mai mari.

Efectuînd un calcul de probabilitate bazat pe principiul reactivității egale a grupelor funcționale, Flory [14] reușește să fundamenteze această constatare.

Admițînd acest principiu de reactivitate egală a grupelor funcționale în orice stadiu de policondensare, fiecare grupă funcțională va prezenta aceeași probabilitate de reacție, indiferent de mărimea macromoleculei.

Să presupunem că această probabilitate de reacție este egală cu φ. În acest caz probabilitatea ca o grupă funcțională să nu intre în reacție, adică ca reacția de policondensare să se întrerupă va fi egală cu $(1-\varphi)$.

Cu această notație, probabilitatea de formare a unui polimer cu grad de policondensare p care să conțină $p-1$ legături formate prin policondensare va fi egală cu φ^{p-1}, înmulțită cu probabilitatea de întrerupere a reacției $(1-\varphi)$.

Prin urmare probabilitatea formării unui policondensat cu gradul de policondensare p este dată de expresia:

$$\omega_p = \varphi^{p-1}(1-\varphi) \qquad (IV-78)$$

Numărul total de polimeri cu gradul de policondensare p va fi egal cu:

$$N_p = N(1-\varphi)\varphi^{p-1} \qquad (IV-79)$$

dacă N reprezintă numărul tuturor moleculelor de polimer formate.

În cazul unei reacții de policondensare lineară, numărul moleculelor prezente în sistem trebuie să fie proporțional cu numărul grupelor funcționale nereacționate.

Ținînd seama că probabilitatea de a nu intra în reacție a unei grupe funcționale este egală cu $(1-\varphi)$ și notînd cu N_0 numărul total de unități monomere, putem formula pentru numărul total al moleculelor de polimer formate expresia:

$$N = N_0(1-\varphi) \qquad (IV-80)$$

Înlocuind în (IV−79) rezultă:

$$N_p = N_0(1-\varphi)^2\varphi^{p-1} \qquad (IV-81)$$

Neglijînd greutatea grupelor funcționale în comparație cu greutatea polimerului, ceea ce este admisibil la grade mai mari de policondensare, greutatea fiecărei specii de polimer va fi direct proporțională cu gradul de policondensare, astfel că putem formula pentru fracția gravimetrică expresia:

$$W_p = {}_pN_p/N_0 \qquad (IV-82)$$

respectiv:

$$W_p = p(1-\varphi)^2\varphi^{p-1} \qquad (IV-82\,a)$$

Relația (IV−82) poate fi utilizată pentru calculul distribuției polimerului pentru diferite probabilități de reacție ale grupelor funcționale (fig. IV−9).

Curbele teoretice prezentate în figura IV-9 confirmă observația experimentală privind creșterea polidispersiei polimerilor cu mărirea greutății moleculare, iar pentru exemplificarea concordanței cu rezultatele experimentale, se prezintă în fig. IV-10 comparativ rezultatele experimentale obținute prin fracționare și curbele teoretice pentru distribuția greutății moleculare în cazul poli-hexa-metilenadipamidei.

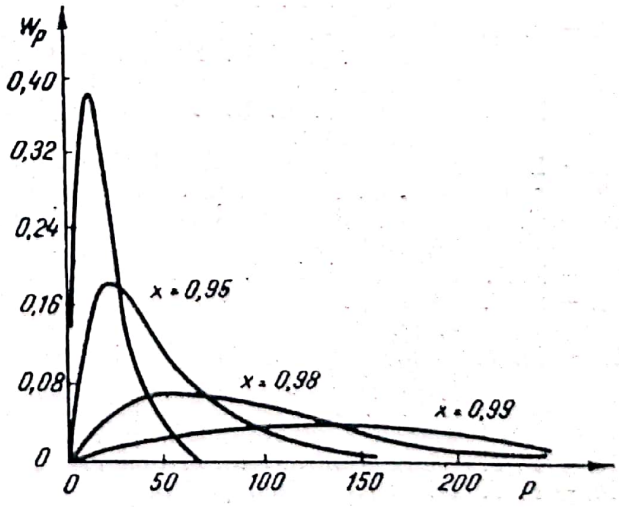


Fig. IV-9. Distribuția teoretică a polimerilor pentru diferite probabilități de reacție a grupelor finale. (ω_p — fracția procentuală gravimetrică; p — gradul de policondensare).

Scanned with OKEN Scanner

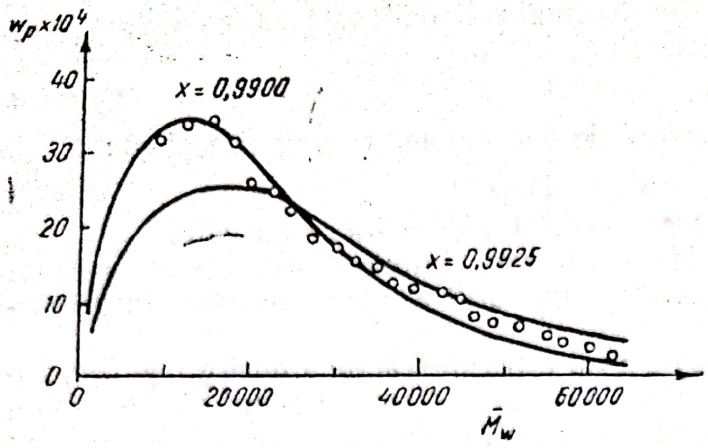


Fig. IV-10. Distribuția experimentală comparată cu cea teoretică a poli-hexametilen-adipamidei :
x — probabilitatea de reacție.

Ținînd seama că proprietățile polimerilor sînt legate nu numai de greutatea lor moleculară, dar și de polidispersitatea lor, înrăutățindu-se cu creșterea gradului de polidispersitate în sensul unei neuniformizări, trebuie căutată de fiecare dată o interdependență optimă între gradul mediu de policondensare și polidispersitate corespunzătoare, astfel ca polimerul obținut să corespundă cît mai bine scopului urmărit.

Un caz aparte al reacțiilor succesive îl prezintă reacțiile în lanț, care decurg prin intermediul unor produși intermediari foarte reactivi, care se regenerează în timpul procesului, iar capitolele ce urmează vor fi rezervate discuției amănunțite a acestor procese chimice.

BIBLIOGRAFIE

1. — Z. G. Szabó, „Caracterizarea cinetică a sistemelor de reacție complexă" în „Comprehensive Chemical Kinetics" de C. H. Bamford și C. E. H. Tipper, Vol. 2, pag. 1—80, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1969.
2. — S. W. Benson, „Thermochemical Kinetics" John Wiley and Sons; New York-London-Sidney, 1968.
3. — M. Bodenstein și S. C. Lind, Z. phys. Chem. *57*, 168 (1906).
4. — I. Gheave, E. D. Hughes și C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 236 (1935).
5. — B. Hollenberg, J. prakt. Chem., *88*, 553 (1913).
6. — W. A. Gardery, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman și A. D. Scott, J. Chem. Soc., 1262 (1937).
7. — L. C. Bateman, E. D. Hughes și C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 960 (1940) și 974 (1940).
8. — L. C. Bateman și colab., J. Chem. Soc., 979 (1940).
9. — E. D. Hughes și colab., J. Chem. Soc., 1265 (1957).
10. — N. Weiner și R. A. Sneen, J. Amer. Chem. Soc., *84*, 3599 (1962); *85*, 2181 (1963); *87*, 287, 292 (1965).
    — R. A. Sneen și J. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc., *88*, 2593 (1966).
11. — S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics" McGraw-Hill, New York, 1960, p. 37.
12. — Iudita Mureșan, „Chimia Macromoleculelor" Edit. Didactică și Pedagogică, București, 1967, p. 108.
    și P. Y. Flory „Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953 p. 71.
13. — P. Y. Flory „Principles of Poliymer Chemistry", p. 80.
14. — P. Y. Flory, ibidem, p. 318.

Scanned with OKEN Scanner

V. REACȚII ÎN LANȚ

V.1. ISTORIC

În urma succeselor obținute la interpretarea reacțiilor bimoleculare în lumina teoriei activării prin ciocnire, folosindu-se pentru verificare rezultatele experimentale privind reacția de formare a acidului iodhidric, Bodenstein și Lind [1] au continuat studiul reacțiilor de formare a acizilor halogenhidrici din elemente, urmărind mai întîi reacția de formare a acidului bromhidric

$$H_2+Br_2 \rightleftharpoons {}_2HBr \qquad (V-1)$$

Rezultatele experimentale obținute pentru domeniul de temperatură de 225–301 °C au fost însă întrucîtva neașteptate, deoarece ecuația de viteză empirică s-a prezentat sub formă mai complicată:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+k'[HBr]/[Br_2]} \qquad (V-2)$$

în care k are semnificația unei constante de viteză:
$k=A\cdot\exp(-40200/RT)$, adică energia de activare a procesului are valoarea de 40 200 cal/mol, în timp ce k' practic este o constantă independentă de temperatură ($k'=0{,}116$ la 25 °C și 0,122 la 301 °C [5].

Acest rezultat neașteptat avea să-și găsească explicația teoretică abia cu 13 ani mai tîrziu, după ce Bodenstein [2] în prealabil a studiat și reacția de formare a acidului clorhidric din elemente pe cale fotochimică:

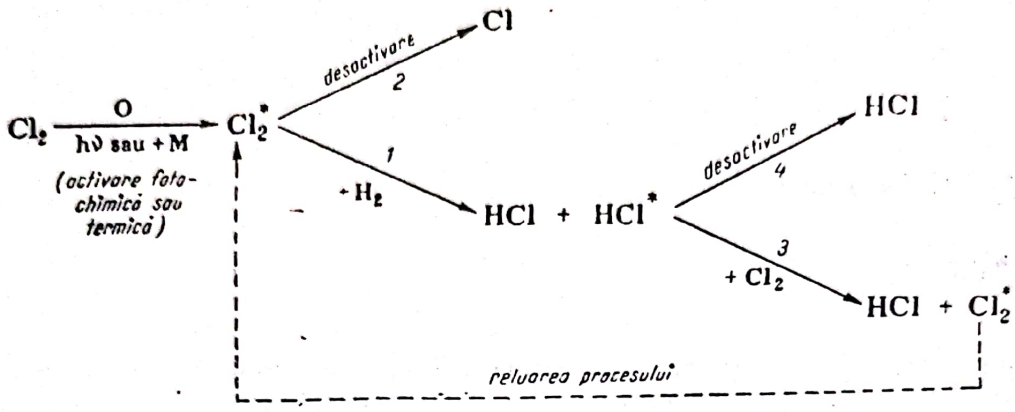
$$H_2+Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}_2HCl \qquad (V-3)$$

stabilind că randamentul fotochimic al reacției este neobișnuit de mare, (de ordinul 10^6) spre deosebire de reacțiile fotochimice obișnuite la care randamentul cuantic este subunitar.

Pentru explicarea acestui rezultat, de asemenea neobișnuit, care sugerează că pentru fiecare cuantă de lumină absorbită se formează 10 molecule de acid clorhidric, Bodenstein *a postulat posibilitatea repetării procesului chimic, fără ca să fie nevoie de un nou impuls energetic din afară. Astfel Bodenstein ajunge la concepția de „reacție în lanț"*, presupunînd că în urma procesului puternic exoterm de formare a acidului clorhidric, rezultă molecule foarte bogate în energie

(excitate) care cedează prin ciocnire surplusul de energie moleculelor de reactant, înlesnindu-se astfel reluarea procesului, fără ca să fie necesară o nouă excitare cu energie din afară.

Această concepție a unor lanțuri energetice a lui Bodenstein permite formularea următoarei scheme de reacție pentru formarea acidului clorhidric din elemente:



(V–4)

Dacă se face însă un calcul de probabilitate se observă ușor că un astfel de mecanism energetic al reacției în lanț cu greu va putea explica în condiții obișnuite de temperatură, randamente cuantice atît de mari, cum au fost găsite experimental de către Bodenstein.

Observăm că după mecanismul propus de Bodenstein, împreună cu produsul de reacție rezultă și o nouă moleculă activă Cl_2^* care în principiu poate relua procesul de formare a acidului clorhidric, fără ca să fie necesar un nou proces de activare.

Notînd după Semenov [3] viteza procesului de activare cu W_0 și cu ω_i probabilitățile reacțiilor ce urmează procesului de activare, putem exprima în baza schemei de reacție propuse, viteza de formare a acidului clorhidric prin relația:

$$\frac{1}{2}\,\frac{d\,[HCl]}{dt} = W = W_0\omega_1\,(1+\omega_3)+W\omega_1\omega_3 \qquad (V-5)$$

de unde rezultă

$$W = \frac{\omega_1\,(1+\omega_3)}{1-\omega_1\omega_3}\,W_0 = \nu W_0 \qquad (V-6)$$

înțelegînd prin $\nu = \frac{W}{W_0}$ „lungimea lanțului", care indică numărul de molecule de acid clorhidric formate la o moleculă activată prin iradiere și care este dată după cum se observă, de raportul dintre viteza de formare a acidului și viteza procesului de activare. Cu alte cuvinte în cazul reacției de formare a acidului clorhidric „lungimea lanțului", ν, ar trebui să fie egală cu randamentul cuantic al reacției.

Ținînd seama de expresia lungimii lanțului:

$$\nu = \frac{\omega_1\,(1+\omega_3)}{1-\omega_1\omega_3} \qquad (V-7)$$

Scanned with OKEN Scanner

observăm că pentru a putea explica randamente cuantice atît de mari, cum s-au găsit în cazul reacției de formare a acidului clorhidric, numitorul expresiei $(1-\omega_1\omega_3)$ trebuie să tindă către zero, respectiv produsul probabilităților $\omega_1\omega_3 \to 1$.

Revenind la schema de reacție (V–4), remarcăm că diferența $(1-\omega_1\omega_3) = \omega_2\omega_4$, caracterizează de fapt probabilitatea de dezactivare. Prin urmare putem discuta procesul chimic în lumina acestor probabilități concurente.

a. Probabilitățile ω_1 și ω_2.

Subliniem că orice ciocnire poate conduce la dezactivare, întrucît probabilitatea de dezactivare nu este legată de factori energetici sau sterici.

Pentru formarea acidului clorhidric în schimb, numai ciocnirile cu H_2 pot intra în discuție (și acestea prezintă la începutul reacției pentru amestecul echimolecular doar 1/2 din totalul ciocnirilor pe care le poate suferi molecula activă Cl_2, numărul lor scăzînd în continuare). Dar chiar și din aceste ciocniri, numai o parte vor fi active, existînd bariere energetice și sterice (factorul steric normal pentru reacții dintre molecule biatomice variind între 0,1–0,01). În afară de aceasta pentru a continua procesul conform schemei, întreaga energie de reacție ar trebui să se concentreze numai asupra unei singure molecule de produs, ceea ce este puțin probabil astfel că în concluzie rezultă că $\omega_1 \ll \omega_2$.

b. Probabilitățile ω_3 și ω_4.

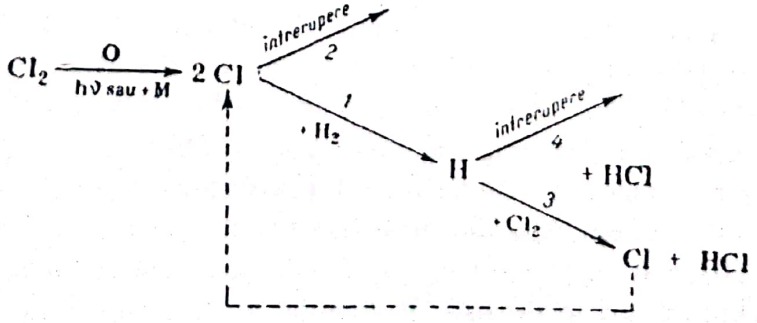
În esență sînt valabile aceleași observații ca și în cazul probabilităților ω_1 și ω_2, chiar dacă în procesul de continuare a lanțului nu intervin bariere energetice sau sterice, astfel că vom avea și în acest caz $\omega_3 < \omega_4$.

Se impune deci concluzia că în condiții normale de reacție procesele de dezactivare sînt mai probabile decît procesele de continuare a reacției, dacă se admite o schemă de lanț energetic, astfel că rezultă concluzia că $\omega_1\omega_3 \ll \omega_1\omega_2$ și respectiv $\nu \ll 1$.

Prin urmare „lanțurile energetice" postulate de Bodenstein vor fi în condiții obișnuite puțin probabile, iar Semenov arată că astfel de procese pot juca un rol mare numai în cazul unor reacții la temperaturi foarte înalte (în flăcări, plasmă sau reacții termonucleare).

Menținînd ideea reacțiilor în lanț, Nernst[4] *admite disocierea în atomi a moleculei de clor excitate în urma adsorbției a cuantei luminoase și propagarea procesului prin aceste particule active.*

Schema reacției în lanț prin particule active (atomi sau radicali liberi), numită și lanț chimic, se prezintă pentru formarea acidului clorhidric astfel:



(V–8)

Folosind aceleași notații ca și în cazul schemei precedente, energetice, putem formula următoarea expresie pentru viteza de formare a acidului clorhidric, ținînd seama de stoichiometria reacției :

$$\frac{1}{2}\frac{d[HCl]}{dt} = W = W_0\omega_1\omega_3 + W\omega_1\omega_3 \qquad (V-9)$$

care ne conduce la relația :

$$W = \frac{\omega_1\omega_3}{1-\omega_1\omega_3} W_0 = \nu W_0 \qquad (V-10)$$

Utilizînd calculul de probabilitate pentru aprecierea desfășurării proceselor concurente ale atomilor, observăm că de data aceasta vom putea explica randamente cuantice atît de mari, cum au fost găsite experimental.

Astfel probabilitatea, ω_1, caracterizează continuarea procesului prin reacția bimoleculară :

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H \qquad (V-11)$$

care nu prezintă nici efecte energetice și nici bariere sterice însemnate, ținîndu-se seama că este vorba de o reacție dintre o particulă foarte activă (atom) și o moleculă neutră, biatomică.

În schimb probabilitatea ω_2 se referă la dispariția atomilor de clor din sistem, care nu poate avea loc decît pe două căi : sau în volum prin ciocnire triplă :

$$Cl + Cl\ (\text{sau } H) + M \rightarrow Cl_2\ (\text{sau } HCl) + M \qquad (V-12\,a)$$

sau prin adsorbție la peretele vasului de reacție

$$Cl \xrightarrow{\text{perete}} Cl\ \text{adsorbant} \qquad (V-12\,b)$$

Indiferent de calea de dispariție a atomilor de clor, probabilitatea acestor procese este cu mult mai mică decît probabilitatea procesului de continuare a lanțului.

Într-adevăr în primul caz este vorba de o comparație între probabilitatea unor ciocniri triple dintre particule active prezente în concentrație mică și ciocniri bimoleculare obișnuite, iar în al doilea caz de probabilitatea difuziei la perete a unei particule active, fără ca aceasta să se ciocnească.

Prin urmare vom avea în condiții normale întotdeauna $\omega_1 \gg \omega_2$ și respectiv $\omega_1\omega_3 \gg \omega_2\omega_4$ sau $(1-\omega_1\omega_3) \rightarrow 0$, ținîndu-se seama că discuția purtată rămîne valabilă și dacă se compară probabilitățile de reacție ale atomilor de hidrogen.

Aplicînd această concepție a lui Nernst a reacțiilor în lanț chimic, procesului de formare a acidului bromhidric din elemente, Christiansen, Herzfeld și Polanyi [5], independent unul de altul, au reușit să explice expresia experimentală a lui Bodenstein privind viteza de formare a acidului bromhidric din elemente, propunînd un mecanism de reacție în lanț bazat pe reacțiile cele

Scanned with OKEN Scanner

mai probabile şi pe reactivităţile relative ale atomilor de H şi Br în sistemul de reacţie :

$$Br_2+M \underset{k_5}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} {}_2Br+M-46{,}1\ Kcal/mol$$

$$Br+H_2 \underset{k_4}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} HBr+H-16{,}6\ Kcal/mol \qquad (V-13)$$

$$H+Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr+Br+41{,}4\ Kcal/mol$$

La acest mecanism, conform concepţiilor actuale, procesul 1 reprezintă reacţia de iniţiere, respectiv de formare a particulelor active, iar procesele 4 şi 5 reacţii de întrerupere ale lanţului. Se menţionează că reacţia 4 este considerată o reacţie de întrerupere, ţinîndu-se seama de reactivitatea mult mai mică a atomilor de brom în comparaţie cu a atomilor de hidrogen. Reacţiile 2 şi 3 sînt reacţii de propagare a lanţului.
Căldurile de reacţie indicate se referă la condiţiile standard (25 °C, 1 atm.).

Bazat pe acest mecanism de reacţie, viteza de formare a acidului bromhidric va fi dată de expresia :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = k_2\,[Br]\,[H_2]+k_3\,[H]\,[Br_2]-k_4\,[H]\,[HBr] \qquad (V-14)$$

Această relaţie conţine concentraţiile greu măsurabile ale atomilor de Br şi H. Ţinînd însă seama de marea lor reactivitate, vom putea aplica ipoteza stării staţionare, dacă se poate ignora perioada premergătoare acestei stări. (Datele experimentale ale lui Bodenstein confirmă că la temperaturi sub 1 000 °K perioada de inducţie a reacţiei este într-adevăr neglijabilă).

Prin urmare putem formula ecuaţiile de viteză :

$$\frac{d\,[Br]}{dt} = 2k_1\,[Br_2]\,[M]+k_3\,[H]\,[Br_2]+k_4\,[H]\,[HBr]-2k_5\,[Br]^2\,[M]-k_2\,[Br]\,[H_2]\equiv 0$$

şi

$$\frac{d\,[H]}{dt} = k_2\,[Br]\,[H_2]-k_3\,[H]\,[Br_2]-k_4\,[H]\,[HBr]\equiv 0 \qquad (V-15)$$

de unde rezultă, dacă se adună relaţiile (V. 15)

$$[Br]_{st} = \left|\frac{k_1}{k_5}\,[Br_2]\right)^{1/2} \qquad (V-16)$$

care ne indică, ţinînd seama că $\frac{k_1}{k_5} = K_{Br_2}$, este constantă de disociere a bromului molecular, că concentraţia bromului atomic depinde numai de acest echilibru şi nu şi de procesele de propagare a lanţului.

Concentraţia staţionară a hidrogenului atomic va fi dată de expresia :

$$[H]_{st} = \frac{k_2\,[H_2]}{k_3\,[Br_2]+k_4\,[HBr]}\,[Br]_{st}.$$

Scanned with OKEN Scanner

adică :

$$[H]_{st} = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{k_3\,[Br_2]+k_4\,[HBr]} \qquad (V-17)$$

Folosindu-ne de concentraţiile staţionare ale atomilor de hidrogen şi brom obţinem pentru viteza de formare a acidului bromhidric expresia :

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]\,[Br_2]^{1/2}\left\{1+\frac{k_3\,[Br_2]-k_4\,[HBr]}{k_3\,[Br_2]+k_4\,[HBr]}\right\}$$

respectiv, efectuînd calculele şi simplificînd prin $k_3\,[Br_2]$

$$\frac{d\,[HBr]}{dt} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (V-18)$$

Comparînd acest rezultat cu expresia empirică a lui Bodenstein pentru viteza de formare a acidului bromhidric (V−2), observăm că semnificaţia constantelor este dată de relaţiile :

$$k' = \frac{k_4}{k_3} \cong \frac{1}{10} \qquad (V-19)$$

şi :

$$k = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$$

Considerînd procesele 4 şi 3, observăm că este vorba de cele două reacţii concurente ale atomului de hidrogen

$$H+HBr \xrightarrow{k_4} H_2+Br$$

şi :

$$H+Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr+H \qquad (V-20)$$

astfel că vor avea valori mici şi apropiate ale energiilor de activare ($E_a \sim 1{,}2$ Kcal/mol [6]), iar diferenţa observată dintre constantele de viteză se datoreşte în primul rînd factorilor sterici diferiţi în cazul celor două reacţii. Prin urmare raportul constantelor va fi practic constant şi independent de temperatură şi cum factorul steric al reacţiei 4 este mai mic, raportul va avea o valoare subunitară în conformitate cu rezultatele experimentale.

Ţinînd seama că raportul $\frac{k_1}{k_5} = K_{Br_2}$ reprezintă constanta echilibrului de disociere a bromului molecular, fiind deci cunoscut din date experimentale şi spectroscopice, se poate calcula constanta de viteză k_2 din valoarea experimentală k. Jost [7] indică expresia :

$$\log k_2 = 12{,}308+0{,}5\log T - \frac{17\,600}{2.303\,RT} \qquad (V-21)$$

Scanned with OKEN Scanner

Este interesant de notat că energia de activare globală a reacţiei (40,2 kcal/mol) este mai mică decît cea a reacţiei de iniţiere, care trebuie să fie de cel puţin 45,2 Kcal/mol. Aceasta este o caracteristică generală a reacţiilor în lanţ şi adeseori diferenţa observată între energia de activare globală şi cea de iniţiere este cu mult mai mare. Prin aceasta se explică de ce este preferată această cale de transformare chimică, în locul reacţiei moleculare simple, care implică aporturi energetice cu mult mai mari. Astfel, de exemplu, în cazul formării acidului bromhidric se indică pentru reacţia moleculară directă:

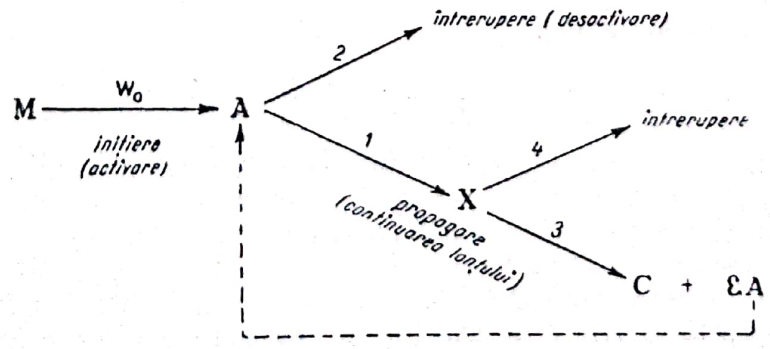
$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons {}_2HBr + 24{,}7 \text{ Kcal} \; ; \; E_a > 50 \text{ Kcal/mol} \; ^{8} \qquad (V-22)$$

Cu toate că metoda stării staţionare este şi astăzi încă larg folosită în interpretarea ecuaţiilor de viteză ale reacţiilor în lanţ individuale, totuşi formularea unei teorii generale şi cunoaşterea mecanismului intim al acestor procese nu pot fi considerate complete, dacă nu se ia în discuţie şi perioada de inducţie. Rezultatele experimentale au demonstrat, mai ales în cazul reacţiilor de ardere, că perioada de inducţie şi fenomenele limită caracteristice acestor procese (limitele de ardere şi explozie) sînt foarte sensibile la influenţe exterioare, astfel că s-a impus formularea unei teorii generale a reacţiilor în lanţ, care să explice aceste fenomene particulare ale acestor procese chimice.

V.2. REACŢII ÎN LANŢ SIMPLU

Formularea teoriei generale a reacţiilor în lanţ aparţine lui Semenov [3], care a dezvoltat această teorie începînd din anul 1927. Studii experimentale valoroase au fost efectuate la început mai ales de Hinshelwood şi colaboratorii, care au adus contribuţii importante în special privind determinarea lungimii medii a lanţului. Aporturi deosebite la dezvoltarea teoriilor reacţiilor în lanţ le-au mai adus Kondratiev, Frank-Kamenetsky, Vasiliev, Emanuel şi Nalbandian din şcoala lui Semenov şi Lewis, van Elbe, van Tiggelen, Norrish şi Porter, Luquin şi Sochet ş.m.a.

Teoria generală a reacţiilor în lanţ a lui Semenov se bazează pe un calcul de probabilitate, iar în cele ce urmează vom prezenta formularea lui Kondratiev [9] a acestei teorii. Conform acestei formulări o reacţie în lanţ poate fi redată schematic prin următorul şir de procese elementare:



(V – 23)

În această schemă M prezintă o moleculă stabilă (de reactant), A o particulă activă (în cazul reacțiilor în lanț atomi sau radicali liberi, uneori și ioni), X un produs sau centru activ intermediar și C produsul final de reacție. Se observă că particula activă inițială, A, se regenerează în timpul desfășurării procesului în lanț, devenind astfel posibilă reluarea ciclului în lanț (1−3), fără ca să fie necesar un nou proces de inițiere. Această reciclare a procesului în lanț se poate continua pînă ce particula activă dispare din sistem în urma unui „proces de întrerupere" (recombinarea particulelor active sau adsorbția lor la perete).

Notînd cu W_0 viteza procesului de inițiere, și cu ω_i probabilitățile de desfășurare a reacțiilor ce urmează procesului de inițiere, putem exprima viteza de reacție, exprimată prin viteza de formare a produsului final, prin relația:

$$W = \frac{d[C]}{dt} = W_0\omega_1\omega_3 + \varepsilon W\omega_1\omega_3 \qquad (V-23\,a)$$

respectiv:

$$W = \frac{\omega_1\omega_3}{1-\varepsilon\omega_1\omega_3} W_0 \qquad (V-24)$$

În funcție de numărul particulelor active A, care se regenerează într-un singur ciclu de lanț vom putea deosebi trei cazuri:

$$\varepsilon = 0$$

a. Ținînd seama că nu se regenerează particula activă în timpul desfășurării procesului, schema de reacție corespunde unei reacții succesive simple, X, fiind produsul intermediar de reacție.

Din expresia pentru viteza de reacție care rezultă în acest caz din relația (V−24),

$$W = \omega_1\omega_3 W_0 \qquad (V-25)$$

se observă că viteza unei reacții succesive simple este întotdeauna mai mică decît viteza procesului de activare, W_0, ținîndu-se seamă că ω_1 și ω_3 au semnificația de probabilități și deci au valori subunitare.

b. Dacă $\varepsilon = 1$, avem o reacție în lanț simplu, iar cînd $\varepsilon > 1$ o reacție în lanț ramificat.

Ținînd seamă că raportul dintre viteza globală și viteza de inițiere, $\frac{W}{W_0}$, reprezintă prin definiție „lungimea lanțului", observăm că ea va avea o altă semnificație la reacțiile în lanț simplu (pentru $\varepsilon = 1$), decît la reacțiile în lanț ramificat ($\varepsilon > 1$).

În primul caz vom avea:

$$\nu_s = \frac{\omega_1\omega_3}{1-\omega_1\omega_3} \qquad (V-26)$$

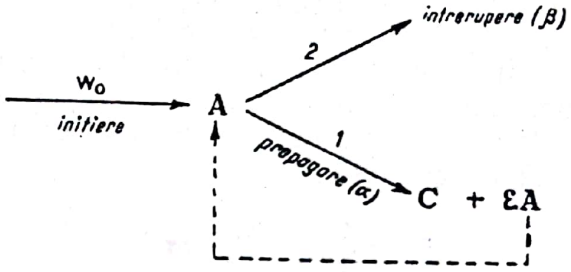
adică, „lungimea lanțului" reprezintă totodată și raportul dintre probabilitățile de propagare (continuare), $\alpha = \omega_1\omega_3$, și probabilitățile de întrerupere a lanțului (adică de dispariție din sistem a particulelor active), $\beta = (1-\omega_1\omega_3) = \omega_2\omega_4$, astfel că întotdeauna va avea o valoare finită, mai mare decît unitatea, deoarece probabilitățile de propagare sînt întotdeauna mai mari decît cele de întrerupere. În consecință și viteza de reacție, W, va avea o valoare finită, dar mai

mare decît viteza de inițiere, W_0. În schimb „lungimea lanțului" la reacțiile în lanț ramificat

$$\nu_r = \frac{\omega_1\omega_3}{1-\varepsilon\omega_1\omega_3} \qquad (V-27)$$

poate deveni în funcție de valorile probabilităților de propagare, $\omega_1\omega_3$, și a factorului de ramificare $\varepsilon > 1$ egală cu ∞, atunci cînd diferența $1-\varepsilon\omega_1\omega_3 \equiv 0$ Aceasta înseamnă că în funcție de condițiile de lucru, reacțiile în lanț ramificat prezintă fenomene limită, viteza de reacție devenind infinit de mare (limitele de explozie chimică).

Ținînd seama de faptul că lungimea lanțului este dată de raportul dintre probabilitatea proceselor de propagare (α) și a celei a proceselor de întrerupere, (β), schema generală a reacțiilor în lanț poate fi și mai mult simplificată:



(V – 28)

care ne indică că putem deosebi în cazul reacțiilor în lanț trei tipuri principale de procese chimice:

– procese de inițiere, în care se formează particulele active;

– procese de propagare, simplă sau ramificată, în care se regenerează (multiplică) particulele active;

– procese de întrerupere, în care se consumă centri activi ai lanțului.

Viteza de reacție poate fi deci exprimată prin relația simplificată:

$$\frac{d\,[C]}{dt} = W = W_0\alpha + \varepsilon W\alpha \qquad (V-29)$$

respectiv

$$W = \frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha} W_0$$

cu

$$\nu_s = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{și} \quad \nu_r = \frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha}.$$

Referindu-ne la reacția în lanț simplu, ν_s, putem exprima probabilitățile reacțiilor de propagare și de întrerupere a lanțului în funcție de vitezele proceselor respective, astfel că putem formula:

$$\alpha = \frac{W_1}{W_1+W_2} \quad \text{și} \quad \beta = \frac{W_2}{W_1+W_2} \qquad (V-30)$$

în care W_1 se referă la vitezele proceselor de propagare și W_2 la vitezele proceselor de întrerupere.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de aceste formulări, viteza de reacţie poate fi redată prin expresia :

$$W=\frac{W_1}{W_2}W_0 \qquad (V-31)$$

şi presupunînd că vitezele de reacţie ale proceselor elementare respective ascultă de legea lui Arrhenius, putem admite că sînt valabile relaţiile :

$$k_{exp}=f\left(k_0\frac{k_1}{k_2}\right)$$

şi respectiv :

$$E_a=f\,(E_0+E_1-E_2) \qquad (V-32)$$

unde E_0 reprezintă energia de activare a procesului de iniţiere, E_1, energia de activare a proceselor de propagare şi E_2 cea a proceselor de întrerupere, E_a fiind energia de activare globală a reacţiei în lanţ.

Forma funcţiei depinde de numărul particulelor formate în procesul de iniţiere şi a celor consumate în procesele de întrerupere. Cum în procesul de iniţiere se generează de obicei două particule active, vom avea în mod normal pentru energia globală de activare :

$$E_a=\frac{1}{2}E_0+E_1-mE_2 \qquad (V-32\ a)$$

unde $m=1/2$ pentru întreruperea lanţului în volum prin recombinarea particulelor active şi $m=1$ pentru întreruperea lanţului la perete prin adsorbţia particulelor active.

Ţinînd seama că E_1 se referă la reacţii de propagare dintre particule active şi molecule stabile, valoarea ei va fi în general mică şi cum obişnuit energia de activare a proceselor de disociere în particule active, E_0, este mare, energia de activare globală, E_a, a procesului în lanţ va fi mai mică decît energia de activare a procesului de iniţiere. De altfel, tocmai această favorizare energetică explică desfăşurarea în lanţ a reacţiilor respective.

Pentru a putea discuta reacţia în lanţ pe întregul ei domeniu de desfăşurare, observăm că viteza de formare a produsului final, care rezultă în procesul elementar de propagare

$$M+A' \xrightarrow{k_1} C+A \qquad (V-33)$$

— înţelegînd prin M o moleculă stabilă (de reactant sau uneori de produs intermediar) şi prin C produsul final de reacţie, iar prin A' şi A particule active care propagă procesul înlănţuit — poate fi exprimată în funcţie de concentraţia n a centrilor activi, A'

$$W=\frac{d\,[C]}{dt}=k_1\,[M]\,[A']=V_1\,n \qquad (V-34)$$

unde $V_1=k_1\,[M]$ este un „factor de viteză“ [10] numit de Semenov şi „frecvenţa procesului de propagare“, ţinînd seama de semnificaţia sa fizică. Relaţia (V—34) ne mai indică că viteza globală a unei reacţii în lanţ este întotdeauna egală cu viteza proceselor de propagare.

Scanned with OKEN Scanner

Cunoscînd prin urmare concentrația centrilor activi, viteza reacției în lanț poate fi evaluată cu ajutorul expresiei (V−34).

Referindu-ne la schema de reacție simplificată (V−28), observăm că viteza de formare a centrilor activi, A, poate fi redată prin expresia:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - (V_1 + V_2)\, n + \varepsilon V_1 n$$

respectiv:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - (V_1 + V_2)\,(1 - \varepsilon\alpha)\, n \qquad (V-35)$$

ținînd seama că probabilitatea proceselor de propagare poate fi exprimată prin raportul frecvențelor, $\alpha = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$.

Pornind de la expresia (V−35) putem discuta diferite cazuri limită:

1. $-V_1 = 0$. Echilibrul de activare-dezactivare.

Avem în acest caz:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - V_2 n \qquad (V-36)$$

care prin integrare pentru condițiile inițiale $n_0 = 0$, la $t = 0$, ne conduce la expresia:

$$n = \frac{W_0}{V_2}\,[1 - \exp(-V_2 t)] \qquad (V-36'a)$$

valabilă în cazul unui simplu proces fizic de activare-dezactivare, cu condiția că este neglijabilă dependența de concentrația moleculelor stabile a frecvenței de reacție, V_2.

Într-adevăr, separînd în expresia (V−36) variabilele, obținem:

$$\frac{dn}{W_0 - V_2 n} = dt$$

respectiv:

$$-\frac{1}{V_2}\ln(W_0 - V_2 n) = t + \text{const}\,; \quad \text{const} = -\frac{1}{V_2}\ln(W_0 - V_2 n_0)$$

de unde rezultă:

$$-V_2 t = \ln\frac{W_0 - V_2 n}{W_0 - V_2 n_0}$$

sau:

$$n = \frac{W_0}{V_2}\,[1 - \exp(-V_2 t)] + n_0 \exp(-V_2 t)$$

Ținînd seama că V_2 reprezintă frecvența procesului de întrerupere valoarea inversă a acesteia $\Delta\tau = \frac{1}{V_2}$, va caracteriza durata medie de viață a particulelor active. Din expresia (V−36 a) rezultă că durata medie de viață caracterizează totodată timpul necesar ca concentrația centrilor activi să scadă cu valoarea

Scanned with OKEN Scanner

de 1/e. Întrucît procesul de dezactivare nu este legat de bariere energetice sau sterice, frecvența acestuia va fi foarte mare și prin urmare, durata de viață a moleculelor active va fi foarte mică.

Subliniem că relațiile deduse sînt valabile și pentru cazul reacțiilor în lanț simplu, după cum se poate demonstra ușor, dacă se pornește de la prima formulare a ecuației de viteză (V−35):

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - (V_1 + V_2)\, n + \varepsilon V_1 n$$

și considerînd $\varepsilon = 1$ [10], cînd se obține de asemenea:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - V_2 n \qquad (V-36)$$

cu toate că în acest caz avem $V_1 \neq 0$, adică procesele de propagare au loc. Acest rezultat ne indică că la reacțiile în lanț simplu concentrația centrilor activi este determinată de concurența dintre viteza proceselor de inițiere și a proceselor de întrerupere, astfel că ținînd seama de consumul reactantului în timpul desfășurării procesului, vom putea deosebi trei perioade ale reacției în lanț simplu:

a. — perioada de creștere a concentrației centrilor activi,

$$W_0 > V_2 n$$

b. — perioada staționară, sau cvasistaționară,

$$W_0 = V_2 n$$

c. — perioada de descreștere a concentrației centrilor activi,

$$W_0 < V_2 n$$

De data aceasta însă V_2 se referă la un proces de întrerupere mai puțin probabil, astfel că durata de viață medie a centrilor activi, $\Delta\tau = \frac{1}{V_2}$, poate atinge valori apreciabile.

2. — $V_1 \neq 0$, adică procesele de propagare au loc.

În acest caz putem distinge în afara situației discutate mai sus, în funcție de valoarea factorului de ramificare, ε, două tipuri de procese diferite:

a — $\varepsilon = 0$; Reacția consecutivă simplă, care decurge fără regenerarea centrilor activi.

Vom avea:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - (V_1 + V_2)\, n \qquad (V-37)$$

obținîndu-se prin integrare pentru aceleași condiții inițiale:

$$n = \frac{W_0}{V_1 + V_2} \{1 - \exp[-(V_1 + V_2)\, t]\} \qquad (V-37\,a)$$

Viața medie a particulelor active, $\Delta\tau = \frac{1}{V_1+V_2}$, va avea același ordin de mărime ca și în cazul precedent al echilibrului de activare-dezactivare, ținîndu-se seama că V_2 se referă la un proces de dezactivare, în timp ce V_1 la un proces chimic cu energie de activare și barieră sterică, așa că $V_2 \gg V_1$.

b. – $\varepsilon \neq 0$; Reacția în lanț.

Prin integrarea relației (V–35) vom obține pentru concentrația centrilor activi:

$$n = \frac{W_0}{(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)} \{1 - \exp[-(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)t]\} \qquad (V-35\,a)$$

dacă se admit aceleași condiții inițiale. Integrarea efectuată presupune ca și înainte că frecvențele de reacție rămîn constante, ceea ce este valabil doar pentru începutul reacției, cînd se poate încă neglija variația concentrației reactanților. Viața medie a particulelor active va fi dată de expresia:

$$\Delta\tau = \frac{1}{(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)} \qquad (V-38)$$

Observăm că viața medie a centrilor activi și prin urmare și viteza de desfășurare a reacției în lanț, vor fi cu atît mai mari, cu cît probabilitatea de propagare ramificată $\varepsilon\alpha$ a lanțului va fi mai mare, ajungîndu-se la un lanț infinit de lung atunci cînd produsul $\varepsilon\alpha \equiv 1$ (limita de explozie).

Ținînd seama de expresia obținută pentru concentrația centrilor activi, conform relației (V–35 *a*), viteza de reacție devine egală cu:

$$W = V_1 n = \frac{V_1}{V_1+V_2} \cdot \frac{W_0}{1-\varepsilon\alpha} [1 - \exp(-t/\Delta\tau)]$$

adică:

$$W = \nu_r W_0 [1 - \exp(-t/\Delta\tau)] \qquad (V-39)$$

întrucît $\frac{V_1}{V_1+V_2} = \alpha$, reprezintă probabilitatea de propagare iar $\frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha}$, lungimea medie a lanțului.

Pentru început ne vom opri asupra reacțiilor în lanț simplu ($\varepsilon = 1$), cînd lungimea medie a lanțului atinge o valoare finită, ν_s. Prin urmare, dacă reprezentăm grafic pentru cazul reacției în lanț simplu ($\varepsilon = 1$) variația raportului $\frac{W}{\nu_s W_0}$ în funcție de $t/\Delta\tau$ obținem imaginea din figura (V-1).

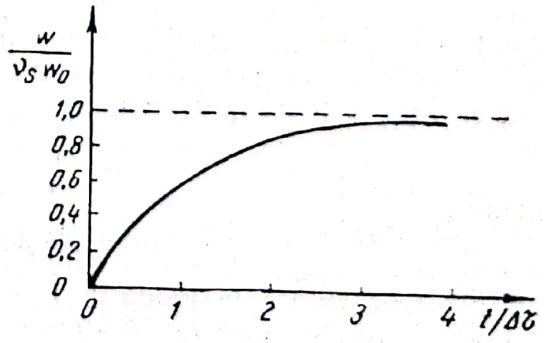


Fig. V-1. Variația concentrației centrilor activi (în coordonate adimensionale) în timpul perioadei de inducție a unei reacții în lanț simplu.

Subliniem că în perioada de inițiere cresc atît concentrația centrilor activi, cît și viteza de reacție, devenind pentru $t \gg \Delta\tau$ staționare. Numai pentru această condiție se poate aplica la deducerea legilor cinetice ipoteza lui Bodenstein a stării cvasistaționare.

Viteza de reacție staționară, maximă, a unei reacții în lanț simplu este redată de expresia :

$$W_{st} = V_1 n_{st} = \frac{\alpha}{1-\alpha} W_0 = \nu_s W_0 \qquad (V-40)$$

caracterizată de concentrația staționară a centrilor activi

$$n_{st} = \frac{W_0}{(V_1+V_2)(1-\alpha)} = \Delta\tau W_0 \qquad (V-40\ a)$$

Studiul vitezei de reacție în timpul perioadei de inducție ne arată că reacțiile în lanț prezintă un caracter de autoaccelerare. Perioada de inițiere sau de inducție, va fi cu atît mai lungă cu cît acumularea centrilor activi în actul primar de inițiere decurge mai încet (adică cu cît W_0 va fi mai mic) și cu cît probabilitatea de propagare, α, și cu această durata medie de viață, $\Delta\tau$, vor fi mai mici.

Viteza proceselor de inițiere, W_0, va fi cu atît mai mică, cu cît energia de activare a reacției va fi mai mare, astfel că perioada de inițiere a unei reacții în lanț poate fi micșorată prin adaos de substanțe care generează mai ușor centrii activi (atomi sau radicali liberi) numite „inițiatori", și care sînt folosite mai ales în cazul reacțiilor de polimerizare.

Încetarea reacției în lanț, se va observa atunci cînd se oprește procesul de inițiere, adică de generare a centrilor activi (cînd $W_0=0$) ; de exemplu prin oprirea alimentării cu amestec reactant la reacția în sistem deschis (dinamic), sau a sursei de inițiere la reacția în sistem închis.

În acest caz vom avea, plecînd de la expresia generală a vitezei de formare a centrilor activi (V−35) :

$$\frac{dn}{dt} = -(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)n = -\frac{n}{\Delta\tau} \qquad (V-41)$$

care prin integrarea pentru condiția inițială $n=n_{st}$, (adică considerînd $t=0$ atunci cînd W_0 devine egal cu zero) ne conduce la relația :

$$n = \Delta\tau W_0 \exp(-t/\Delta\tau) \qquad (V-41\ a)$$

ținînd seama că $n_{st}=\Delta\tau W_0$, conform expresiei (V−40 *a*).

Folosind această expresie, viteza de reacție în timpul perioadei de încetare a reacției în lanț devine :

$$W = V_{1n} = V_1 \Delta\tau W_0 \exp(-t/\Delta\tau)$$

adică :

$$W = \nu_s W_0 \exp(-t/\Delta\tau) \qquad (V-42)$$

Reprezentînd pentru perioada de încetare a reacției în lanț variația raportului $W/\nu_s W_0$ în funcție de $t/\Delta\tau$, se obține curba reprezentată în fig. V-2.

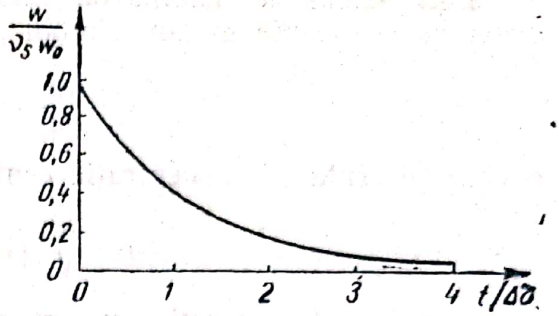


Fig. V-2. Perioade de încetare a reacției în lanț simplu.

Din cele prezentate rezultă că reacția în lanț simplu este caracterizată de trei perioade caracteristice: perioada de inducție, perioada de reacție staționară și perioada de încetare a procesului.

În perioada de inducție predomină ponderea reacției de inițiere, adică avem conform expresiei (V−36):

$$W_0 > V_2 n \qquad (V-43\,a)$$

astfel că va crește exponențial concentrația centrilor activi, tinzînd spre valoarea ei maximă, staționară. Corespunzător va crește conform expresiei (V−34) și viteza de reacție, pentru a atinge la sfîrșitul perioadei de inducție valoarea ei maximă, W_{st}.

Perioada de desfășurare staționară a reacției în lanț simplu este caracterizată de o concentrație staționară a centrilor activi, cît și de o viteză de desfășurare staționară a procesului. Ținînd seama de consumul reactanților, în sisteme închise se va observa o scădere continuă, lentă, a vitezei procesului, de la valoarea ei maximă, pînă ce la încetarea procesului de inițiere această scădere să devină bruscă. În sistem deschis, în cazul unei alimentări continue cu amestec de reactant, viteza de desfășurare a procesului în perioada staționară se menține constantă, la valoarea ei maximă. În momentul întreruperii alimentării cu amestec de reactant, sau opririi procesului de inițiere, concentrația centrilor activi și viteza de reacție vor scădea brusc, exponențial, tinzînd către zero.

Ținînd seama de faptul că în perioada staționară, concentrația centrilor activi practic rămîne constantă, adică $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{st} = 0$, ea va fi caracterizată de egalitatea vitezelor de inițiere și de întrerupere.

$$W_0 = V_2 n \qquad (V-43\,b)$$

putîndu-se aplica pentru această perioadă principiul stării cvasistaționare a lui Bodenstein.

Perioada de încetare a reacției în lanț este caracterizată de o scădere exponențională a concentrației centrilor activi și a vitezei de reacție, cît și de inegalitatea

$$W_0 < V_2 n \qquad (V-43\,c)$$

Din această prezentare succintă a celor trei perioade specifice reacției în lanț simplu, rezultă și delimitarea metodei stării cvasistaționare a lui Bodenstein în ceea ce privește utilitatea ei pentru deducerea legilor cinetice specifice acestor procese.

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd seama de ecuația de viteză care caracterizează evoluția centrilor activi într-o reacție în lanț simplu

$$\frac{dn}{dt} = W_0 - V_2 n \qquad (V-36)$$

și care ne arată că concentrația centrilor activi evoluează după expresia:

$$n = \frac{W_0}{V_2}[1 - \exp(-V_2 t)] \qquad (V-36\,a)$$

observăm că viteza reacției în lanț simplu este dată de expresia:

$$\frac{d[C]}{dt} = W = \frac{V_1}{V_2} W_0 [1 - \exp(-V_2 t)]$$

care poate fi integrată, dacă se consideră, că cel puțin la începutul reacției, se poate neglija în sistem închis variația frecvențelor de reacție V_1 și V_2 datorită consumului de reactant.

Vom avea în acest caz:

$$[C] = \int_0^t \nu_s W_0 [1 - \exp(-V_2 t)]\, dt$$

ținînd seama că $\frac{V_1}{V_2} = \nu_s$.

Prin integrare pentru condiția inițială $[C]=0$ la $t=0$, se obține:

$$[C] = \nu_s W_0 \left\{ t + \frac{1}{V_2} \exp(-V_2 t) \right\} + \text{const}; \quad \text{const} = -\frac{1}{V_2}$$

de unde rezultă:

$$[C] = \nu_s W_0 \left\{ t - \frac{1}{V_2}[1 - \exp(-V_2 t)] \right\} \qquad (V-42)$$

Întrucît $\frac{1}{V_2} = \Delta\tau$, reprezintă durata de viață medie a centrilor activi, expresiile (V−36 *a*) și (V−42) mai pot fi formulate după cum urmează:

$$n = W_0 \Delta\tau [1 - \exp(-t/\Delta\tau)]$$

și:

$$[C] = W_0 \nu_s \Delta\tau \left[\frac{t}{\Delta\tau} - \{1 - \exp(-t/\Delta\tau)\} \right] \qquad (V-43)$$

Introducînd mărimile adimensionale:

$$\mathfrak{N} = \frac{n}{W_0 \Delta\tau} = 1 - \exp(-t/\Delta\tau)$$

și:

$$\mathfrak{C} = \frac{[C]}{W_0 \nu_s \Delta\tau} = \frac{t}{\Delta\tau} - \{1 - \exp(-t/\Delta\tau)\} \qquad (V-44)$$

Scanned with OKEN Scanner

se obţin în funcţie de natura proceselor de iniţiere şi de întrerupere [10] imagini diferite pentru variaţia în timpul reacţiei în lanţ a concentraţiei centrilor activi şi a produsului final de reacţie.

Astfel se găseşte de exemplu pentru iniţierea termică şi întreruperea în volum prin recombinarea centrilor activi, numită şi întreruperea pătratică în volum, imaginea curbelor cinetice redată în figura V-3.

Din cele prezentate rezultă că aplicarea metodei stării staţionare pentru concentraţia centrilor activi pare cu atît mai justificată, cu cît sînt mai reduse perioada de inducţie a reacţiei în lanţ simplu şi concentraţia staţionară a centrilor activi.

Extinzînd metoda stării cvasistaţionare a lui Bodenstein [2], Semenov [9] încearcă să aprecieze în ce măsură această metodă poate fi utilizată în cazul reacţiilor în lanţ fără a face aproximări prea grosiere.

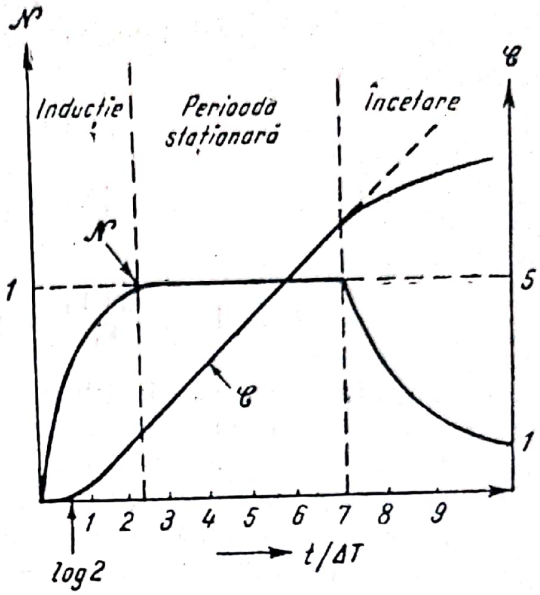


Fig. V-3. Variaţia concentraţiei centrilor activi ($\mathcal{N}$) şi a produsului final ($\mathcal{Q}$) la o reacţie în lanţ simplu, cu iniţiere termică şi întrerupere prin recombinarea particulelor active.

Considerînd succesiunea simplă de conversie a unei substanţe M prin intermediul produsului intermediar X în produsul final C, folosind frecvenţele proceselor de transformare respective, se pot formula următoarele ecuaţii de viteză:

$$-\frac{d[M]}{dt}=V_0[M]$$

$$\frac{d[X]}{dt}=V_0[M]-V_1[X] \qquad (V-45)$$

$$\frac{d[C]}{dt}=V_1[X]$$

înţelegînd prin X concentraţia produsului intermediar în cazul unei reacţii succesive simple.

Admiţînd pentru $t=0$ $[M]_0=1$ şi $[X]=0$, $[C]=0$ se obţin, aplicînd metoda generală de rezolvare a ecuaţiilor de viteză pentru procesele succesive (IV−60), următoarele ecuaţii cinetice:

$$[M]=\exp(-V_0t)$$

$$[X]=\frac{V_0}{V_1+V_2}\{\exp(-V_0t)-\exp(-V_1t)\}$$

şi:

$$[C]=1-\frac{1}{V_1-V_0}\{V_1\exp(-V_0t)-V_0\exp(-V_1t)\} \qquad (V-46)$$

Scanned with OKEN Scanner

Metoda stării cvasistaționare, $\frac{d[X]}{dt}=0$, ne conduce în schimb la următoarele expresii:

$$[M]=\exp(-V_0 t)$$

$$[X]=\frac{V_0}{V_1}\exp(-V_0 t)$$

și:

$$[C]=1-\frac{V_0+V_1}{V_1}\exp(-V_0 t)\cong 1-\exp(-V_0 t) \qquad (V-46\,a)$$

care ne arată că ea este justificată numai dacă $V_1 \gg V_0$, indicînd că în acest caz concentrația produsului intermediar (sau a particulelor active la reacție în lanț) va fi neglijabil de mică.

Ținînd seama că la reacțiile în lanț obișnuit sînt angrenate mai multe specii de particule active se poate pune problema dacă condiția stării cvasistaționare se poate aplica tuturor speciilor active prezente în sistem.

Semenov sugerează că dacă acest lucru este în general acceptabil pentru reacțiile în lanț simplu, în cazul reacțiilor în lanț ramificat, ținînd seama de durata medie mai mare de viață a particulelor, se poate întîmpla ca concentrația anumitor specii active să nu atingă starea staționară, putîndu-se vorbi doar de o stare parțial staționară a reacției în lanț ramificat.

V.3. ETAPE ALE REACȚIILOR ÎN LANȚ

După cum s-a arătat, reacțiile în lanț decurg prin intermediul cîtorva procese caracteristice care pot fi grupate după cum urmează:

1. — Reacții de inițiere, în care se generează particulele active.
2. — Reacții de propagare simple, caracterizate prin regenerarea centrilor activi.
3. — Reacții de propagare ramificată, în care se multiplică particulele active.
4. — Reacții de întrerupere, în care dispar centrii activi ai sistemului.

V.3.a. Reacții de inițiere

În funcție de natura procesului de inițiere, care nu trebuie să fie neapărat un act chimic elementar, fiind posibile reacții de echilibru, consecutive, etc putem deosebi reacții de inițiere omogene și eterogene.

V.3.a.1. Procese de inițiere omogenă.

a) — Reacții de inițiere termică.

Procesele de inițiere termică pot fi sau reacții de scindare de tipul:

$$R_1R_2+M \rightarrow \dot{R}_1+\dot{R}_2+M \qquad (V-47)$$

sau reacţii de disociere prin transpoziţie

$$M_1+M_2 \rightarrow \dot{R}_1+\dot{R}_2 \qquad (V-48)$$

Din prima categorie fac parte reacţiile de disociere obişnuite, caracterizate de o energie de activare sensibil egală cu căldura de reacţie, ţinîndu-se seama de faptul că energia de activare a reacţiei inverse, de recombinare a radicalilor, (sau atomilor) este practic egală cu zero. Ca exemple putem cita reacţiile de disociere termică a bromului şi a metanului :

$$Br_2+M \rightarrow {}_2Br+M \quad \Delta H=45{,}4 \text{ kcal/mol}^{11}$$

$$CH_4+M \rightarrow \dot{C}H_3+H+M \quad \Delta H=101 \text{ kcal/mol}^{12}$$

care ne arată că în aceste procese pot rezulta dintr-o singură moleculă stabilă, sau două particule active identice, sau două particule active diferite.

În general acest tip de reacţie de iniţiere termică este caracterizat de o energie de activare mai mare decît a proceselor de disociere prin transpoziţie, dintre care amintim reacţia de iniţiere a oxidării hidrocarburilor în absenţă de promotori :

$$RH+O_2 \rightarrow \dot{R}+H\dot{O}_2$$

energia de activare variind în funcţie de natura hidrocarburilor între 38—55 kcal/mol şi reacţia de iniţiere cu oxizi de azot, care intervine în procesele de nitrare ale hidrocarburilor

$$NO_2+RH \rightarrow H\dot{O}NO+\dot{R}$$

energia de activare variind între 10—25 kcal/mol. Prin aceasta se explică şi efectul promotor al oxizilor de azot, asupra reacţiei de oxidare a hidrocarburilor şi utilizarea lor ca agenţi de iniţiere[10].

Un caz particular al reacţiei de iniţiere termică îl prezintă reacţia de iniţiere cu ajutorul iniţiatorilor, care sînt substanţe puţin stabile (peroxizi, azoisobutironitril, etc.) folosite mai ales pentru iniţierea reacţiilor de polimerizare, deoarece obişnuit monomerii sînt mai stabili termic decît polimerii obţinuţi din aceştia.

b/. — Iniţiere fotochimică.

Exemplul clasic de iniţiere fotochimică îl prezintă reacţia de disociere a clorului în atomi sub influenţa luminii cu lungime de undă mai mică de 4 785 Å

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} {}_2Cl \qquad (V-49)$$

Viteza de iniţiere este proporţională cu intensitatea luminii absorbite, I_a, şi cu randamentul cuantic φ_v al procesului de disociere

$$W_0=I_a\varphi_v \qquad (V-50)$$

Un caz particular al iniţierii fotochimice, îl prezintă iniţierea prin intermediul atomilor de mercur fotosensibilizaţi[13].

$$Hg\,(^1S_0) \xrightarrow{h\nu} \overset{*}{Hg}\,(^3P_1) \qquad (V-51)$$

energia de excitare a acestora, egală cu 112 kcal/mol, fiind suficient de mare pentru a cauza prin ciocnire, ruperea legăturilor chimice din molecule stabile:

$$Hg^{*}+RH \rightarrow Hg+\dot{R}+H \qquad (V-52)$$

Această posibilitate de inițiere este mult folosită pentru studii cinetice în cazul reacțiilor de cracare a hidrocarburilor.

Pe lîngă inițierea fotochimică se poate utiliza și inițierea radiochimică sau cu raze ionizante, acțiunea radiațiilor fiind asemănătoare.

c). — Generarea radicalilor în sisteme redox.

Exemplul cel mai cunoscut din literatură este reacția în sistemul redox apă oxigenată și ioni feroși:

$$Fe^{+2}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3}+OH^{-}+\dot{O}H \qquad (V-53)$$

metoda permițînd obținerea radicalilor la temperaturi mult mai joase decît cele necesare descompunerii obișnuite termice a inițiatorului (H_2O_2). Aceste sisteme de inițiere redox alcătuite din ioni metalici tranziționali și peroxizi sau hidroperoxizi sînt des folosite în procesele de polimerizare radicalică.

Cazul general poate fi formulat după cum urmează:

$$M^{+i}+ROOR \rightarrow M^{+(i+1)}+RO^{-}+R\dot{O}$$

unde M^{+i} este ionul de valență inferioară al unui metal tranzițional.

V.3.a.2. Reacții de inițiere eterogenă.

Inițierea eterogenă poate decurge la peretele vasului de reacție sau la suprafața unui catalizator solid.

După Voevodski [14] procesul de generare eterogenă a centrilor activi decurge în două trepte, chemosorbția disociativă a moleculei neutre,

$$\text{I.}\quad M+\text{perete} \xrightarrow{k_I} R_{1ads}+R_{ads} \qquad (V-54\,a)$$

și desorbția radicalilor adsorbiți

$$\text{II.}\quad R_{ads} \xrightarrow{k_{II}} \dot{R}+\text{perete} \qquad (V-54\,b)$$

Dacă notăm cu σ căldura de adsorbție a lui R și cu D căldura de disociere a moleculei stabile M în radicali liberi $\dot{R}_1$ și $\dot{R}$, atunci vom putea presupune în general că:

$$E_I=D-2\sigma \quad \text{și} \quad E_{II}=\sigma \qquad (V-55)$$

deoarece reacțiile inverse sînt reacții radicalice, care decurg practic fără energie de activare.

Ținînd seama că valorile căldurilor de chemosorbție sînt în general mici, vom putea admite că $E_I>E_{II}$, astfel că procesul I va fi cel determinant de viteză.

Prin urmare viteza procesului de inițiere eterogenă poate fi redată prin relația:

$$W_0=k_{IS}\,[M]^{a} \qquad (V-56)$$

unde s este suprafața solidului.

Scanned with OKEN Scanner

Influența peretelui poate fi pusă în evidență prin modificarea raportului S/V al vasului de reacție (viteza de reacție va crește la creșterea raportului S/V, dacă există o inițiere eterogenă) sau prin tratarea chimică a suprafeței cu diferite substanțe. Totuși concluzii sigure sînt dificile, deoarece sînt influențate și modificate în aceeași măsură și reacțiile de întrerupere la perete. Pe de altă parte, expresia cinetică simplă (V−56) se poate complica uneori datorită fenomenelor de difuzie a centrilor activi de pe perete către faza gazoasă.

V.3.b. Reacții de propagare simplă.

Reacțiile de propagare simplă se caracterizează prin păstrarea valenței libere.

$$\dot{R}_1+(M) \rightarrow \dot{R}_2+(C) \qquad (V-57)$$

Cu toate că se cunosc și se pot imagina multe reacții elementare de propagare a lanțului, totuși este posibilă o clasificare a acestora în cîteva categorii de reacții tipice.

V.3.b.1. Reacțiile de propagare prin substituție sau de transfer

$$\dot{R}_1+R_2R_3 \rightarrow R_1R_2+\dot{R}_3 \qquad (V-58)$$

sînt procesele de propagare cele mai des întîlnite, cele mai importante fiind reacțiile de abstracție a atomilor de hidrogen

$$\dot{R}_1+RH \rightarrow R_1H+\dot{R}$$

și a atomilor de halogeni prin intermediul atomului de hidrogen.

$$H+RX \rightarrow HX+\dot{R}$$

Un caz aparte îl constituie abstracția atomilor de hidrogen prin radicalul ȮH, reacție care intervine în toate reacțiile de oxidare a hidrocarburilor.

$$\dot{O}H+RH \rightarrow H_2O+\dot{R}$$

Ținînd seama de acest tip de reacție de propagare prin substituție sau transfer, se poate alcătui o scară de reactivități relative ale radicalilor, măsura acestora fiind viteza de reacție sau respectiv entalpia de reacție, dată de expresia :

$$\Delta H=D\,(R_1-R_2)-D\,(R_3-R_2) \qquad (V-58\,a)$$

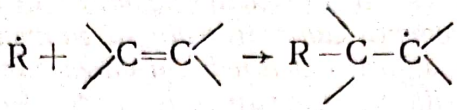
dacă ne referim de exemplu la reacția de substituție (V−58)

Reactivitatea unui radical oarecare față de o serie de compuși poate fi măsurată prin viteza reacției respective și alegînd o reacție de referință, se poate defini o serie a reactivităților relative. Astfel de serii de reactivități există tabelate [6,15] .

Reacțiile de propagare prin substituție sînt în general exoterme, astfel că la temperaturi normale este neglijabilă reacția inversă. Cu mărirea temperaturii însă crește mai rapid constanta de viteză a reacției inversă, întrucît este caracterizată de o energie de activare mai mare ($E_{-1}=E_1+|\Delta H_1|$), putînd apare la un moment dat problema reversibilității procesului de propagare.

Scanned with OKEN Scanner

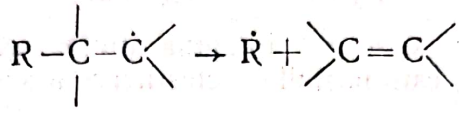
V.3.b.2. Reacţii de propagare prin adiţie.



(V–59)

Reacţiile de propagare prin adiţie, care joacă un rol important mai ales în cazul reacţiilor de polimerizare şi de halogenare a hidrocarburilor nesaturate, sînt puternic exoterme şi caracterizate de o energie de activare mică. De asemenea şi factorul steric al reacţiei este relativ mic (10^{-3}–10^{-5}).

V.3.b.3. Reacţii de propagare prin expulzare:



(V–60)

joacă un rol mare în procesele de dehidrogenare termică (cracare) a hidrocarburilor:

$$\dot{C}_3H_7 \rightarrow H + C_3H_6$$

Aceste procese sînt inverse reacţiilor de adiţie şi prin urmare vor fi endoterme şi caracterizate de o energie de activare mare. Prin aceasta se explică de ce în majoritatea cazurilor, polimerii suferă alte reacţii de degradare termică şi nu reacţii de depolimerizare.

V.3.b.4. Reacţii de propagare prin izomerizare. Un caz aparte al reacţiilor de propagare simplă îl constituie reacţiile de izomerizare a radicalilor:

$$\dot{R}_1 \rightarrow \dot{R}_2 \qquad (V-61)$$

Este vorba de o reacţie monomoleculară de transfer intermolecular a unui atom sau unei grupări atomice, care este întîlnită de exemplu în cazul oxidării hidrocarburilor la temperaturi mai înalte, ca de pildă în secvenţa de reacţii care face parte din mecanismul de oxidare a metanului[16], cînd din radicalul peroxidic mai stabil, rezultă radicalul hidroperoxidic mai puţin stabil, capabil să reacţioneze mai departe:

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow \underbrace{(CH_3O\dot{O} \rightarrow \dot{C}H_2OOH)}_{\text{stadiu intermediar de izomerizare}} \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$$

Imposibilitatea desfăşurării unei astfel de reacţii de izomerizare explică stabilitatea relativ mare a radicalului $\dot{H}O_2$

V.3.c. Reacţii de propagare ramificată.

Denumite şi reacţii de ramificare, reacţiile de propagare ramificată joacă un rol mare pentru autoaccelerarea reacţiilor în lanţ ramificat, datorită multiplicării centrilor activi, putînd conduce în funcţie de condiţiile de lucru la fenomenele limită (explozie).

V.3.c.1. Reacţii de ramificare energetică.

Primul tip de reacţii de ramificare a fost formulat de Semenov [17] în 1929 pentru explicarea reacţiei de oxidare a oxidului de carbon. Este vorba de o reacţie de ramificare energetică.

$$CO+\dot{O} \rightarrow CO_2^*$$

$$CO_2^*+O_2 \rightarrow CO_2+\dot{O}+\dot{O} \qquad (V-62)$$

Ţinînd seama de faptul că reacţia de ramificare energetică

$$CO_2^*+O_2 \rightarrow CO_2+\dot{O}+\dot{O}$$

este concurată de o reacţie de dezactivare prin ciocnire

$$CO_2^*+M \rightarrow CO_2+M$$

unde M poate fi orice moleculă stabilă din sistem, procesul de ramificare energetică va avea o probabilitate relativ mică.

Cu toate că la început concepţia lanţurilor termice sau energetice a fost abandonată în favoarea concepţiei de lanţuri chimice, în care centrii activi sînt atomi sau radicali liberi, totuşi rezultatele experimentale mai noi arată că rolul lor nu poate fi neglijat, mai ales în cazul unei reacţii puternic exoterme, cum sînt reacţiile de ardere [18].

În principiu sînt posibile două tipuri de reacţii de ramificare energetică: Procese monomoleculare, la care energia de excitare a moleculei formată într-o reacţie elementară exotermă, este mai mare decît energia legăturii celei mai slabe, astfel că molecula se descompune din nou în radicali liberi şi procese bimoleculare de tipul:

$$R_1X^*+R_2Y \rightarrow XY+\dot{R}_1+\dot{R}_2 \qquad (V-63)$$

Indiferent de tipul de reacţie de ramificare, ramificarea energetică presupune întotdeauna o etapă premergătoare puternic exotermă.

După cum au arătat Shilov şi colaboratorii [19], ramificarea energetică joacă un rol mare în reacţiile de florurare, ca de exemplu în reacţia de formare a acidului florhidric din elemente.

$$F+H_2 \rightarrow HF+H$$

$$H+F_2 \rightarrow HF^*+F \quad \Delta H \cong -98 \text{ kcal/mol.}$$

$$HF^*+F_2 \rightarrow F+HF+F \quad \Delta H \cong -38 \text{ kcal/mol.}$$

V.3.c.2. Reacţii de ramificare chimică.

În funcţie de moleculele participante, la acest tip de ramificare putem deosebi: reacţii de ramificare directă şi reacţii de ramificare indirectă sau degenerată.

Reacţiile de ramificare directă decurg prin intermediul moleculelor de reactant şi pot fi reprezentate prin procesul general

$$\dot{A}+M \rightarrow {}_3\dot{A} \qquad (V-64)$$

Scanned with OKEN Scanner

Fiind endoterme, reacțiile de ramificare sînt caracterizate de energii de activare relativ înalte pentru reacții radicalice, astfel că vor fi întîlnite destul de rar.

Exemplul clasic, cunoscut de reacție de ramificare directă îl constituie procesul de ramificare [6] întîlnit la oxidarea hidrogenului:

$$H+O_2 \rightarrow \dot{O}H+\dot{O} \quad E\cong 18 \text{ kcal/mol.}$$

$$\dot{O}+H_2 \rightarrow \dot{O}H+H \quad E\cong 12 \text{ kcal/mol.}$$

care este însă concurat de reacția exotermă prin ciocnire triplă

$$H+O_2+M \rightarrow H\dot{O}_2+M \quad \Delta H\cong -47 \text{ kcal/mol.}$$

$$E\sim 0 \text{ kcal/mol.}$$

conducînd la continuarea simplă a lanțului și formarea de apă oxigenată prin intermediul procesului elementar:

$$H\dot{O}_2+H_2 \rightarrow H_2O_2+H$$

Prin această concurență se explică raritatea relativă a procesului de ramificare.

Faptul că reacția de propagare simplă, favorizată energetic, decurge prin ciocnire triplă explică de ce există totuși și o anumită probabilitate pentru desfășurarea procesului de ramificare.

Reacțiile de ramificare indirectă se produc pe seama unui produs intermediar de reacție, X, format în lanțul de propagare principal:

$$\dot{A}+M \rightarrow \dot{A}+X \qquad (V-65)$$

Ramificarea indirectă prin produsul intermediar poate fi sau simplă:

$$X \rightarrow {}_2\dot{A} \qquad (V.66\,a)$$

respectiv:

$$X+M \rightarrow {}_2\dot{A}$$

sau „încrucișată":

$$X+A \rightarrow {}_3\dot{A} \qquad (V.66\,b)$$

Produsul intermediar, X, poate participa în afară de aceasta la reacțiile de formare a produsului final stabil, care nu implică o multiplicare a centrilor activi; fiind totodată favorizate energetic, se explică din nou probabilitatea relativ mică a ramificării indirecte.

Reacțiile de ramificare indirectă intervin mai ales la reacțiile de oxidare a hidrocarburilor, la care aldehida joacă rolul de agent de ramificare degenerată.

Astfel după Semenov și colaboratorii [20], formaldehida formată în procesul de propagare principal al reacției de oxidare a metanului

$$\dot{C}H_3+O_2 \rightarrow (CH_3C\dot{O}O \rightarrow \dot{C}H_2OOH) \rightarrow CH_2O+\dot{O}H$$

Scanned with OKEN Scanner

poate participa în următoarea reacție de ramificare degenerată a lanțului:

$$CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$$

Un caz particular al reacțiilor de ramificare, îl constituie reacția de reanimare a radicalilor inerți, cum ar fi de exemplu radicalul $\dot{H}O_2$. Cu toate că aceste reacții nu pot fi considerate reacții de ramificare propriu-zise, deoarece nu intervine o multiplicare a valențelor libere, ca de exemplu în procesul elementar,

$$H + H\dot{O}_2 \rightarrow {}_2\dot{O}H \qquad (V-67)$$

totuși efectul acestor reacții este asemănător efectului produs de reacțiile de ramificare.

V.3.d. Reacții de întrerupere a lanțului.

La fel ca și reacțiile de inițiere, reacțiile de întrerupere a lanțului pot fi în funcție de natura procesului de întrerupere, reacții de întrerupere omogenă sau eterogenă.

V.3.d.1. Reacții de întrerupere omogenă.

Reacțiile de întrerupere omogenă au loc în volum și pot decurge fie prin recombinarea radicalilor liberi, fie prin reacția radicalilor cu molecule stabile din sistem, capabile să rețină radicalii și să formeze substanțe stabile, ca de exemplu în cazul reacțiilor:

$$\dot{O} + CO + M \rightarrow CO_2 + M \qquad (V-68)$$

sau:

$$H + I_2 \rightarrow HI + I$$

respectiv în general:

$$\dot{A} + X \xrightarrow{k_2} AX$$

Se observă că viteza reacției de întrerupere este în acest caz proporțională cu concentrația radicalilor la puterea I, (adică de ordinul parțial I).

$$-\frac{d[\dot{A}]}{dt} = k_2[X][\dot{A}] \qquad (V-69)$$

așa că vorbim de o „întrerupere liniară" a lanțului.

Un caz particular al „întreruperii lineare" îl constituie reacția de întrerupere prin adaos de inhibitori:

$$\dot{R} + I_h \xrightarrow{k_2} I_hR \qquad (V-70)$$

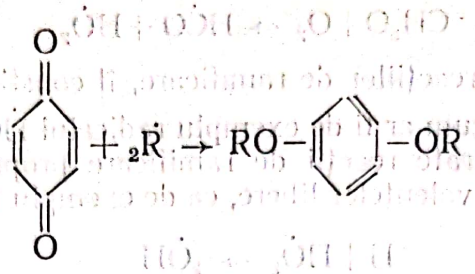
viteza de întrerupere fiind dată de expresia:

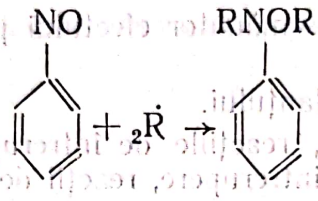
$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2[I_h][\dot{R}] \qquad (V-70\,a)$$

Tüdös și Kende [27] au arătat însă că procesul de întrerupere cu adaos de inhibitor, în funcție de natura inhibitorului, poate fi și de ordin superior în raport cu concentrația radicalilor.

Scanned with OKEN Scanner

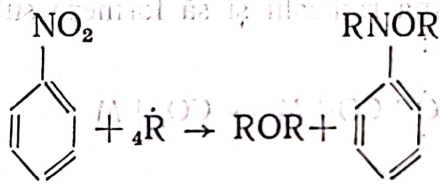
Astfel de exemplu chinonele și nitrozoderivații au o acțiune de întrerupere pătratică





$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2 [I_h] [\dot{R}]^2$$

în timp ce nitroderivații cauzează o întrerupere cvadratică:



adică:

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2 [I_h][\dot{R}]^4$$

Cele mai des întîlnite reacții de întrerupere în volum, sînt reacțiile de recombinare a radicalilor

$$\dot{R}_1 + \dot{R}_2 \rightarrow R_1R_2 \qquad (V-71)$$

Viteza reacției de întrerupere:

$$-\frac{d[\dot{R}]}{dt} = k_2 [\dot{R}_i]^2 \qquad (V-71\,a)$$

fiind proporțională cu pătratul concentrației radicalilor, respectiv de ordin II în raport cu concentrația acestora, vorbim de o reacție de întrerupere pătratică în volum.

Ținînd seama de puternica exotermicitate a proceselor de întrerupere prin recombinarea radicalilor, acestea vor decurge diferit în funcție de natura radicalilor.

Astfel reacția de recombinare a atomilor sau radicalilor liberi simpli va decurge prin ciocnire triplă, ca de exemplu:

$$H + \dot{O}H + M \rightarrow H_2O + M$$

necesară pentru stabilizarea moleculei excitate formată prin recombinarea particulelor active.

În cazul unor radicali poliatomici, energia eliberată se poate repartiza de-a lungul mai multor legături chimice, astfel că devine probabilă o stabilizare internă, respectiv o recombinare simplă bimoleculară. Totuşi şi în cazul recombinărilor bimoleculare, sînt posibile în principiu reacţii de recombinare propriu-zise şi reacţii de disproporţionare

$$2C_2H_5 \rightleftharpoons [H_5C_2-C_2H_5]^{\neq} \begin{matrix} \nearrow C_4H_{10} \\ \searrow C_2H_6+C_2H_4 \end{matrix} \qquad (V-72)$$

Semnalăm că în cazul întreruperii pătratice în volum, încetează întotdeauna două lanţuri cinetice de propagare.

V.3.d.2. Reacţii de întrerupere la perete.

Mecanismul de întrerupere a lanţului la perete se bazează pe adsorbţia centrilor activi pe perete, urmată de dezactivarea lor prin reacţie cu particule din faza gazoasă. Ţinînd seama că adsorbţia pe perete a centrilor activi presupune difuzia lor din volum la perete, reacţia de întrerupere pe perete va fi favorizată la presiuni joase.

Pentru a pune în evidenţă dacă reacţia de întrerupere decurge sau nu la perete, se poate urmări ca şi în cazul reacţiei de iniţiere eterogenă, influenţa raportului S/V sau a tratării suprafeţei vasului de reacţie, asupra vitezei de reacţie. Întrucît viteza de întrerupere la perete este favorizată de creşterea raportului S/V ţinînd seama de legea cinetică a reacţiilor în lanţ (V—29),

$$W = \frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha} W_0$$

observăm că viteza globală a reacţiei va scădea cu creşterea raportului S/V, atunci cînd există o influenţă a peretelui asupra procesului de întrerupere. Cu toate că rezultatele experimentale nu pot fi întotdeauna univoce, deoarece obişnuit reacţia de iniţiere eterogenă este de asemenea influenţată (numai că în acest caz creşterea raportului S/V provoacă după cum s-a arătat o creştere a vitezei de reacţie), totuşi în unele cazuri se poate pune în evidenţă caracterul eterogen al reacţiilor în lanţ.

Astfel Iosif şi Schneider [22] au găsit în cazul cracării metanului la 1280 °K şi presiune atmosferică un puternic efect de frînare a raportului S/V asupra vitezei iniţiale de reacţie exprimată prin viteza de formare a hidrogenului (fig. V-4).

Comparînd însă rezultatele obţinute pentru raportul $S/V = 5{,}1\ cm^{-1}$, se observă că tratarea suprafeţei (cu soluţie de 2% tetraborat de potasiu) are un oarecare efect pozitiv asupra vitezei de reacţie (fig. V-4).

Urmărind efectul presiunii asupra aceleiaşi reacţii de cracare a metanului la temperaturi mai joase [23], s-a reuşit să se pună în evidenţă şi efectul eterogen al reacţiei de iniţiere, care se evidenţiază prin micşorarea ordinului de reacţie la valori subunitare şi o scădere mai mică a vitezei de reacţie cu reducerea presiunii, decît ar fi de aşteptat în cazul cînd procesul ar decurge omogen. (Vezi figura alăturată, V-5).

Totodată se observă o puternică influenţă a depozitului de carbon, format în reacţie, care confirmă caracterul omogeno-eterogen al reacţiei de cracare a

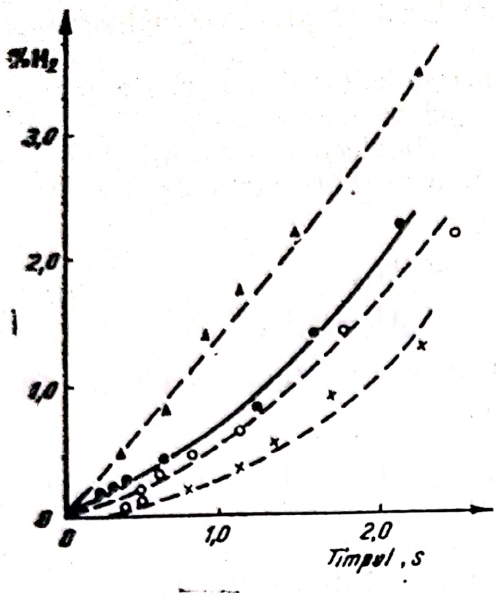


Fig. V-4. Influența raportului *S/V* asupra reacției de cracare a metanului la 1 007 °C și presiune atmosferică (W_i — viteza inițială) :
S/V : x — 2,31; o — 5,31; ▲ — 12,28 cm^{-1} ● — 5,1 cm^{-1} (suprafață tratată).

metanului ; curba 1 referindu-se la reacția în vasul curat, curba 2 la reacția în vasul în care s-a depus carbon prin reacție în timp de 20 minute, iar curba 3 timp de 40 minute (fig. V-5).

Teoria generală a reacțiilor de întrerupere la perete a fost dezvoltată după Semenov, mai ales de Frank-Kamenetsky [24] și se bazează pe teoria generală a reacțiilor catalitice eterogene.

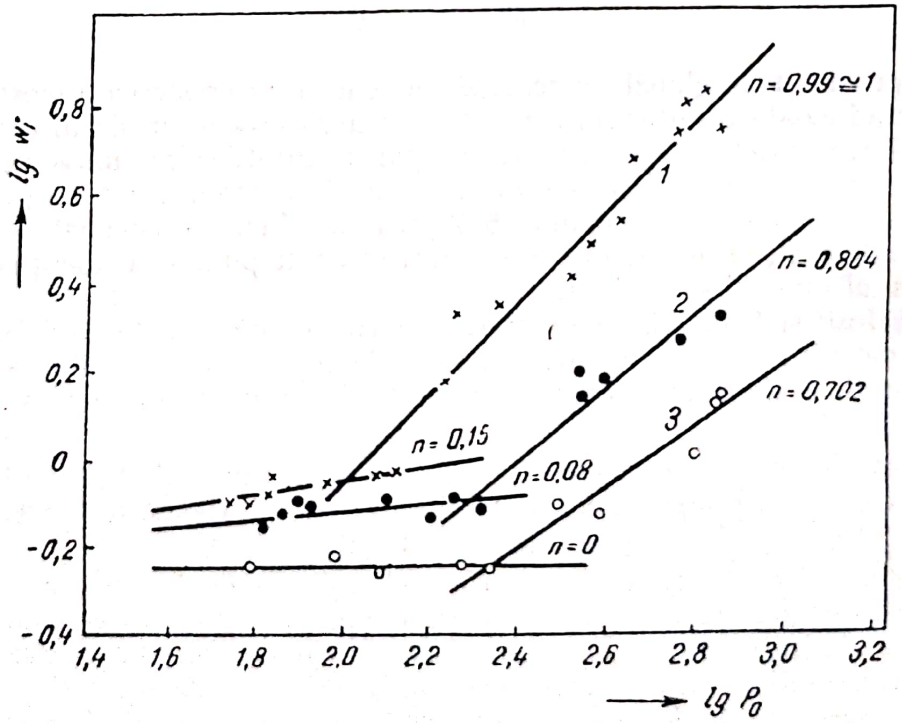


Fig. V-5. Cracarea metanului la 913 °K ; influența depozitului de carbon format în timpul reacției :
x — cracarea în reactor regenerat; ● — carbon depus prin reacție timp de 20 min; o — depus 2×20 min.

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd că reacţia de întrerupere la perete este o reacţie eterogenă de ordin I în raport cu concentraţia radicalilor, viteza ei poate fi redată prin expresia :

$$W_2 = k\, n' \qquad (V-73)$$

unde n' este concentraţia necunoscută a centrilor activi în imediata apropiere a suprafeţei. Această concentraţie în imediata apropiere a peretelui, datorită adsorbţiei radicalilor, va fi mai mică decît concentraţia radicalilor în volum. Astfel se naşte un gradient de concentraţie, care cauzează un flux de difuzie a radicalilor din volum spre peretele la care se adsorb.

Conform legii de difuzie a lui Fick, fluxul de difuzie este dat de relaţia :

$$\Phi = -D \frac{dn}{dx} \qquad (V-74)$$

în care D este coeficientul de difuzie şi $\frac{dn}{dx}$ gradientul de concentraţie a centrilor activi de-a lungul normalei la suprafaţă.

Admiţînd un domeniu de interacţiune dintre centrii activi ai peretelui şi radicalii liberi din volumul de reacţie, caracterizat prin lăţimea Δ, gradientul de concentraţie poate fi redat sub forma :

$$-\frac{dn}{dx} = \frac{n-n'}{\Delta}$$

unde n este concentraţia centrilor activi în volum. Cu aceasta, expresia pentru fluxul de difuzie devine :

$$\Phi = \beta\,(n-n') \qquad (V-75)$$

înţelegînd prin $\beta = \frac{D}{\Delta}$ „constanta vitezei de difuzie", în analogie cu constanta vitezei de reacţie, k [25].

Presupunînd că în condiţii de reacţie staţionară, viteza de întrerupere a centrilor activi la suprafaţa reactorului este egală cu viteza de difuzie, putem scrie :

$$kn' = \beta\,(n-n')$$

de unde rezultă pentru concentraţia centrilor activi în imediata apropiere a peretelui

$$n' = \frac{\beta}{k+\beta}\, n. \qquad (V-76)$$

Înlocuind în relaţia (V−73), obţinem pentru viteza de întrerupere la perete expresia :

$$W_2 = \frac{k\beta}{k+\beta}\, n = k^* n \qquad (V-77)$$

în care k^* este constanta de viteză efectivă a reacţiei de întrerupere. Observăm că inversul acestei constante de viteză efective

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \qquad (V-78)$$

ne indică contribuţia a doi factori : „rezistenţa cinetică" şi „rezistenţa de difuzie".

Scanned with OKEN Scanner

Vom putea prin urmare deosebi două cazuri limită:
1. $k \ll \beta$, adică viteza de reacţie efectivă va fi determinată de viteza procesului cinetic, astfel că putem vorbi de „domeniul cinetic" al procesului de întrerupere şi
2. $k \gg \beta$, cînd factorul determinant de viteză este procesul de difuzie, şi vorbim de „domeniul de difuzie" al procesului.

BIBLIOGRAFIA

1. — M. Bodenstein şi *S. C. Lind.* Z. phys. Chem. *57*, 168 (1906).
2. — M. Bodenstein, Z. Phys. Chem. *85*, 329 (1913).
3. — N. N. Semenov, „Ţepnîe reakţii" Goshimtehizdat, Moskva (1934).
4. — W. Nernst, Z. Elecktrochem. *24*, 335 (1918).
5. — S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics" McGrow-Hill New-York (1960), p. 320.
6. — N. N. Semenov, „O nekatorih problemah him-kinetiki i reaktionnoi sposobnosti" Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moskva (1958) p. 15.
7. — W. Jost, Z. phys. Chem. *B3*, 95 (1929).
8. — S. W. Benson, op. cit. p. 322.
9. — V. N. Kondratiev, „Kinetika himiceskih gazovîh reakţii" Izd. Akad. Nauk. SSSR. Moskva (1958), p. 471, cap. IX ; vezi şi cap. 2 din Vol. 2 pag. 81 în „Comprehensive Chemical Kinetics" editat de C. H. Bamford şi C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1969.
10. — L. R. Sochet, „La cinétique des Reactions en chaînes" Dunod, Paris 1971.
11. — N. N. Semenov, op. cit. (6) p. 36.
12. — N. N. Semenov, op. cit. (6), p. 28.
13. — V. N. Kondratiev, op. cit., p. 374.
14. — V. V. Voevodski, Dokl. Akad. Nauk. SSSR *90*, 815 (1953).
15. — E. W. R. Steacie, „Atomic and Free Radical Reactions" Reinhold, New York, (1954).
16. — N. V. Fok şi A. B. Nalbandian, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. *89*, 125 (1953).
17. — N. N. Semenov, Chem. Rev. *6*, 344 (1929).
18. — N. N. Semenov şi A. E. Shilov, Kinetika i Cataliz *6*, 3 (1965).
19. — G. A. Kapralova şi E. M. Trofimova şi A. E. Shilov., Kinitika i Cataliz *6*, 977 (1965).
20. — L. V. Karmilova, A. B. Nalbandian şi N. N. Semenov, Zhur. Fiz. Khim. *32*, 1193 (1958).
21. — F. Tüdös şi F. Kende, Comunicare personală.
22. — I. Iosif şi I. A. Schneider, Z. phys. Chem., *257*, 81 (1968).
23. — L. Odochian şi I. A. Schneider, Rev. Roum. Chimie, *16*, 1467 (1971).
24. — D. A. Frank-Kamenetzky „Difuzia i teploperedacea v himiceskoi kinetiki" ed. II. Izd. „Nauka" — Moskva 1967 p. 70.
25. — V. N. Kondratiev, op. cit. (9), p. 496.

Scanned with OKEN Scanner

VI. REACȚII ÎN LANȚ RAMIFICAT

La discutarea teoriei generale a reacțiilor în lanț s-a arătat că cele ramificate se caracterizează printr-o multiplicare a centrilor activi în procesele de propagare ($\varepsilon > 1$), putînd apărea din această cauză fenomene limită specifice (aprinderi, explozii etc.) care sînt foarte sensibile la variațiile parametrilor de reacție.

Pentru reacțiile de oxidare în fază gazoasă, limitele de ardere sau explozie sînt bine definite, astfel că se pot trasa diagrame de ardere sau explozie în funcție de compoziția amestecului, presiunea globală și temperatura de reacție.

O astfel de diagramă de ardere pentru oxidarea silanului în amestecuri conținînd : 1 — 49% SiH_4; 2 — 39% SiH_4; 3 — 30% SiH_4 și 4 — 14% SiH_4 este redată în figura VI — 1 [1].

Studiile experimentale ale proceselor de ardere și explozie au arătat că diagramele de explozie prezintă caracteristici deosebite, în funcție de natura reactantului. Astfel, la arderea compușilor anorganici au fost observate limitele de explozie inferioare și superioare (de exemplu SiH_4, PH_3, P_4, CS_2, H_2S, CO etc.),

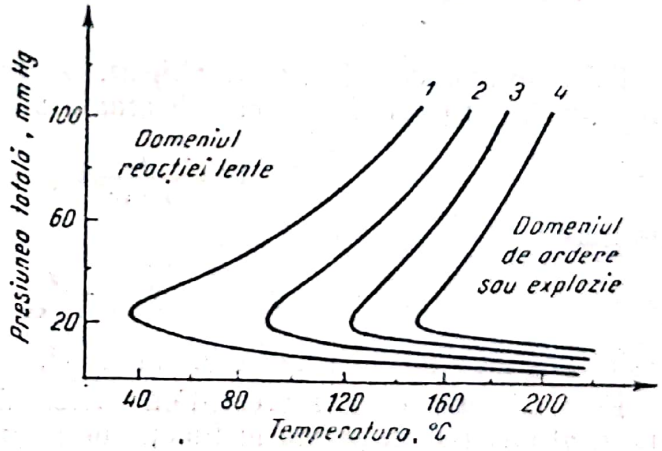


Fig. VI-1. Domeniul arderii silanului.

cu excepția hidrogenului la care au fost observate trei limite de explozie [2]. (Fig. VI-2)

În cazul oxidării hidrocarburilor și, în general, a compușilor organici, fenomenul arderii se prezintă cu mult mai complex, observîndu-se pe lîngă

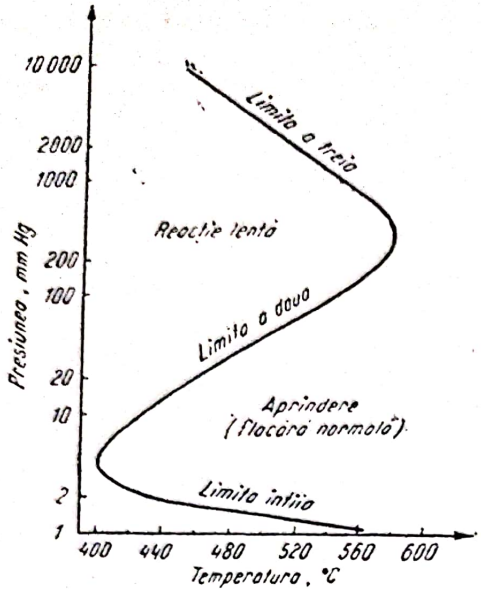


Fig. VI-2. Limitele de aprindere în amestecul stoichiometric de hidrogen și oxigen, într-un vas sferic cu diametrul de 7,4 cm., tratat cu KCl.

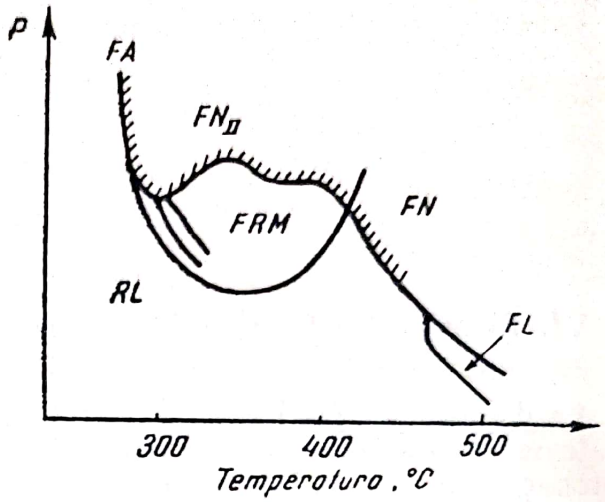


Fig. VI-3. Domeniile de ardere a hidrocarburilor :

RL — reacția lentă; *FN* — flacără normală; *FRM* — flăcări reci multiple; FN_{II} — flacără normală din al doilea stadiu (aprindere în două stadii); *FL* — flacără de întîrziere lungă (la conținut mare de oxigen) și *FA* — flăcări albastre (după unii autori) [13].

flăcările normale obișnuite, flăcări reci, flăcări albastre și flăcări normale din al doilea stadiu. (Fig. VI—3). [2]

De asemenea, există un domeniu de coeficient negativ al temperaturii.

V.I. REACȚII ÎN LANȚ RAMIFICAT DIRECT

Folosindu-ne de schema simplificată a reacțiilor în lanț, am văzut că viteza reacției în lanț ramificat poate fi redată prin expresia (V—29)

$$W = \frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha} W_0 \qquad (VI-1)$$

în care :

$$\nu_r = \frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha}$$

este lungimea medie a lanțului ramificat.

Prin urmare, dacă reprezentăm viteza de dispariție în timp a unui reactant, atunci putem obține în funcție de natura procesului chimic care are loc, trei tipuri de curbe (Fig. VI.4). În cazul reacțiilor chimice simple, viteza va avea valoarea ei maximă la începutul reacției și se va menține constantă în cazul reacțiilor în sistem dinamic (a) sau va scădea datorită consumului de reactant, în sistem static (a'). Asemănător curbele b și b' se referă la o reacție în lanț simplu, iar curbele c și c' la reacțiile în lanț ramificat.

Scanned with OKEN Scanner

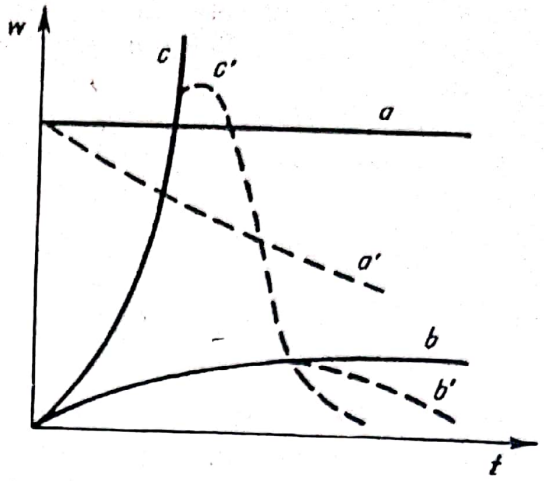


Fig. VI-4. Variația vitezei de reacție în procese chimice :
a, a' — reacție chimică simplă (semnul ' se referă la reacție în sistem închis); *b, b'* — reacție în lanț simplu și *c, c'* — lanț ramificat.

Teoria reacțiilor în lanț ramificat a fost elaborată în paralel cu teoria reacțiilor în lanț simplu de Hinshelwood și Semenov [4].

Pentru sistematizarea prezentării, Semenov propune, plecînd de la expresia (VI−1), utilizarea mărimii

$$\delta = \varepsilon - 1 \qquad \text{(VI−2)}$$

numită „probabilitate de ramificare", în vederea caracterizării generale a reacțiilor în lanț.

În funcție de această mărime vom putea deosebi trei tipuri de reacții în lanț :

1. $\delta = 0$ (ceea ce corespunde la $\varepsilon = 1$) caracterizează reacția în lanț simplu redată schematic după cum urmează

2. $\delta = 1$, reacția în lanț total ramificată

3. Cazul real $1 > \delta > 0$, reacție în lanț ramificat

Folosind probabilitatea de ramificare, δ, viteza reacției în lanț ramificat poate fi reformulată după cum urmează

$$W = \frac{\alpha}{1-(\delta+1)\alpha} \qquad W_0 = \frac{\alpha}{(1-\alpha)-\delta\alpha} W_0 \qquad \text{(VI−2)}$$

care ne arată că lungimea medie a lanțului ramificat, ν_r, este legată de lungimea medie a lanțului simplu, ν_s, prin expresia :

$$\nu_r = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha}}{1-\delta\frac{\alpha}{1-\alpha}} = \frac{\nu_s}{1-\delta\nu_s} \qquad \text{(VI−3)}$$

unde $\delta\nu_s$ reprezintă probabilitatea medie a ramificării pe toată lungimea lanțului.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de cele două posibilităţi de exprimare a lungimii medii a lanţului ramificat, limitele de explozie pot fi caracterizate respectiv prin condiţiile:

$$\lim_{\varepsilon\alpha\to 1}\left[\nu_r=\frac{\alpha}{1-\varepsilon\alpha}\right]\to\infty \qquad (VI-4)$$

şi:

$$\lim_{\delta\nu_s\to 1}\left[\nu_r=\frac{\nu_s}{1-\delta\nu_s}\right]\to\infty \qquad (VI-5)$$

Pornind de la relaţia (VI−2) a vitezei de reacţie pentru lanţul ramificat, observăm că $(1-\alpha)=\beta$, reprezintă probabilitatea de întrerupere a lanţului, astfel că putem exprima viteza de reacţie şi după cum urmează:

$$W=\frac{\alpha}{\beta-\delta\alpha}\,W_0 \qquad (VI-2\,a)$$

care ne arată că vom putea deosebi următoarele două situaţii în funcţie de condiţiile de reacţie.

1. $\delta\alpha<\beta$, respectiv, probabilitatea de întrerupere este mai mare decît probabilitatea de propagare ramificată; în aceste condiţii se instalează un regim staţionar al procesului în lanţ ramificat, caracterizat de o viteză de reacţie staţionară.

2. $\delta\alpha>\beta$, adică probabilitatea de ramificare este mai mare decît probabilitatea de întrerupere; se dezvoltă un proces nestaţionar, auto-accelerat care se încheie cu aprinderea (sistem deschis, dinamic) sau cu explozia (sistem închis, static) amestecului de reacţie, atunci cînd $\delta\alpha\equiv\beta$.

Experimental s-a constatat că trecerea de la regimul staţionar, la cel nestaţionar al reacţiei în lanţ ramificat depinde de o serie de parametri ca presiunea, temperatura, compoziţia amestecului, dimensiunile, natura şi starea vasului de reacţie şi a pereţilor etc. şi poate interveni la cea mai mică modificare a unuia din aceşti parametri.

Pentru o discuţie teoretică mai amănunţită a reacţilor în lanţ ramificat, a limitelor de explozie observate experimental şi a celor două domenii de desfăşurare a procesului, este preferabilă exprimarea vitezei de reacţie în funcţie de concentraţia centrilor activi

$$W=V_1 n \qquad (V-34)$$

care după cum s-a arătat este dată de expresia (V−35 a)

$$n=\frac{W_0}{(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)}\left[1-\exp\left\{-(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)\,t\right\}\right]$$

în care, $\frac{1}{(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)}=\Delta\tau$, reprezintă durata medie de viaţă a radicalilor şi indică timpul necesar ca să intervină o micşorare a concentraţiei lor cu un factor de 1/e.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o prezentare mai unitară, numai în funcţie de frecvenţa proceselor chimice şi a probabilităţii de ramificare, δ, putem reorganiza termenul $(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)$, după cum urmează:

$$(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)=(V_1+V_2)\left[1-(\delta+1)\frac{V_1}{V_1+V_2}\right]$$

adică avem:

$$(V_1+V_2)(1-\varepsilon\alpha)=V_2-\delta V_1 \qquad (VI-6)$$

în care V_2 reprezintă frecvenţa proceselor de întrerupere şi δV_1 frecvenţa proceselor de propagare ramificată.

Putem, prin urmare, defini un factor de ramificare:

$$\varphi=\delta V_1-V_2 \qquad (VI-7)$$

care să ne indice, dacă în condiţiile date ale reacţiei în lanţ ramificat, predomină frecvenţa proceselor de propagare ramificată, sau frecvenţa proceselor de întrerupere.

Cu această notaţie, expresia pentru variaţia în timp a concentraţiei centrilor activi în cazul unei reacţii în lanţ ramificat devine:

$$n=\frac{W_0}{\delta V_1-V_2}\{\exp[(\delta V_1-V_2)t]-1\} \qquad (VI-8a)$$

respectiv

$$n=\frac{W_0}{\varphi}\{\exp(\varphi t)-1\} \qquad (VI-8\,b)$$

La aceeaşi relaţie se ajunge dacă se ţine seama că particulele active se generează în reacţia de iniţiere cu viteza W_0, se multiplică în procesul de propagare ramificată cu frecvenţa $V_1\delta$ şi se consumă în procesul de întrerupere cu frecvenţa V_2. Cu alte cuvinte, viteza de formare a centrilor activi poate fi exprimată în cazul reacţiilor în lanţ ramificat prin relaţia:

$$\frac{dn}{dt}=W_0+\delta V_1 n-V_2 n \qquad (VI-8)$$

care, prin integrare cu condiţiile iniţiale t=0 şi n=0, conduce la expresia (VI−8 *a*).

Ţinînd seama de relaţiile (VI−8) pentru concentraţia centrilor activi, viteza de reacţie a procesului în lanţ ramificat poate fi exprimată prin:

$$W=\frac{V_1}{\delta V_1-V_2}W_0\{\exp[(\delta V_1-V_2)t]-1\} \qquad (VI-9\,a)$$

respectiv:

$$W=\frac{V_1}{\varphi}W_0\{\exp(\varphi t)-1\} \qquad (VI-9\,b)$$

Pornind de la ultimele expresii obţinute, putem acum rediscuta diferitele domenii ale reacţiilor în lanţ ramificat.

Scanned with OKEN Scanner

1. $V_2 > \delta V_1$, adică frecvența proceselor de întrerupere este mai mare decît frecvența proceselor de propagare ramificată (ceea ce corespunde la cazul discutat înainte $\beta > \delta\alpha$). Observăm că în această situație avem $\varphi < 0$

Viteza de reacție va fi deci dată de expresia:

$$W = \frac{V_1}{V_2 - \delta V_1} W_0 \{1 - \exp[-(V_2 - \delta V_1)t]\} \qquad (VI-10)$$

care la valori mai mari ale lui t se reduce la o ecuație de viteză staționară:

$$W_{st} = \frac{V_1}{V_1 - \delta V_1} W_0 \qquad (VI-10\,a)$$

Aceasta înseamnă că reacția în lanț ramificat, după o perioadă de autoaccelerare, caracterizată de legea cinetică (VI-10), tinde către un regim staționar caracterizat de o viteză de reacție maximă, asemănător reacțiilor în lanț simplu.

Cantitatea de produs format în regim staționar crește linear în timp și poate fi evaluată din expresia:

$$[C] = \int_0^t W_{st}\,dt = \frac{V_1}{V_2 - \delta V_1} W_0 t \qquad (VI-10\,b)$$

2. Egalitatea celor două frecvențe $V_2 = \delta V_1$ (adică $\beta = \delta\alpha$) și respectiv condiția $\varphi = 0$, caracterizează limita de autoaprindere sau explozie.

Din expresia (VI−8) rezultă că concentrația centrilor activi va crește în acest caz linear datorită procesului de inițiere:

$$\frac{dn}{dt} = W_0$$

respectiv:

$$n = W_0 t \qquad (VI-11\,a)$$

De asemenea, va crește linear și viteza de reacție:

$$W = V_1 W_0 t \qquad (VI-11\,b)$$

astfel că procesul nu mai decurge staționar.

3. $\delta V_1 > V_2$ (respectiv $\delta\alpha > \beta$) și $\varphi > 0$. Predomină frecvența procesului de propagare ramificată, iar variația concentrației centrilor activi și a vitezei de reacție vor fi date de expresiile (VI−8) și (VI−9), care pentru timpuri de reacție mai mari se reduc la legile exponențiale:

$$n = \frac{W_0}{\varphi} \exp(\varphi t) \qquad (VI-12\,a)$$

și respectiv:

$$W = \frac{V_1}{\varphi} W_0 \exp(\varphi t) \qquad (VI-12\,b)$$

Scanned with OKEN Scanner

indicînd un regim nestaţionar cu creşterea exponenţială în timp a concentraţiei centrilor şi a vitezei de reacţie. Ultima expresie este cunoscută sub denumirea de „legea lui Semenov", iar rezultatele experimentale confirmă că această lege este verificată de un număr mare de reacţii în lanţ ramificat.

În condiţii nestaţionare, de creştere exponenţială, cantitatea de substanţă formată va fi dată de relaţia :

$$[c]=\int_0^t W\,dt=\int_0^t \frac{V_1}{\varphi}\,W_0[\exp(\varphi t)-1]\,dt$$

adică :

$$[c]=\frac{V_1}{\varphi^2}\,W_0\,[\exp(\varphi t)-1]-\frac{V_1}{\varphi}\,W_0 t$$

care la valori mai mari ale lui t se reduce, de asemenea, la o lege exponenţială simplă

$$[c]=N\exp(\varphi t)$$

cu (VI – 12 *c*)

$$N=\frac{V_1}{\varphi^2}\,W_0$$

Conform legii exponenţiale a lui Semenov, condiţia $\varphi=0$ *indică limita de explozie,* $\varphi<0$ *reacţia în lanţ ramificat, staţionară şi* $\varphi>0$ *reacţia nestaţionară.* Evoluţia în timp, în coordonate adimensionale, a vitezei de reacţie pentru procesul în lanţ ramificat staţionar şi nestaţionar este redată schematic în fig. VI – 5[5].

Folosindu-ne de expresia (VI-7) pentru factorul de ramificare, limita de explozie, $\varphi=0$, poate fi exprimată prin egalitatea celor două frecvenţe :

$$\delta V_1 \equiv V_2 \qquad (VI-7\,a)$$

Admiţînd că concentraţia centrilor activi este proporţională cu presiunea amestecului de reacţie p, frecvenţele de propagare şi de întrerupere pot fi formulate după cum urmează :

$$V_1=ap$$

şi : (VI – 13)

$$V_2=bp^2+b'$$

în care primul termen bp^2 se referă la întreruperea pătratică în volum şi b' la întreruperea la perete în domeniul cinetic, cînd viteza de reacţie depinde de concentraţia

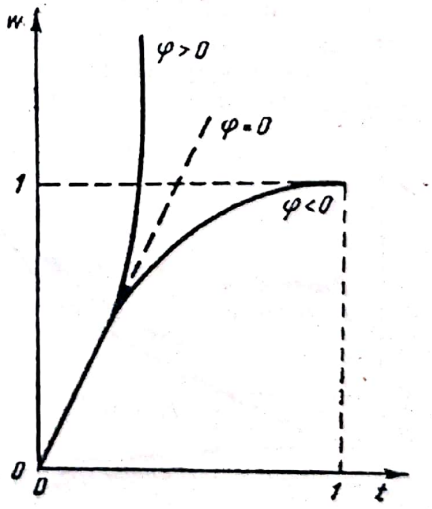


Fig. VI-5. Evoluţia în timp a unei reacţii în lanţ ramificat direct (în coordonate adimensionale).

radicalilor adsorbiți la perete. În expresiile (VI-13) a, b și b' reprezintă constante dependente de temperatură, presiune și natura reactanților.

Folosind aceste formulări, în funcție de presiunea amestecului de reacție, pentru frecvențele de propagare și de întrerupere, condiția de limită de explozie (aprindere) va fi dată de relația:

$$bp^2 - a\delta p + b' = 0 \qquad \text{(VI-14)}$$

cu cele două rădăcini, pentru limită inferioară, p_1, și limita superioară, p_2, de explozie

$$p_1 = \frac{\delta a}{2b} - \left[\left(\frac{\delta a}{2b}\right)^2 - \frac{b'}{b}\right]^{1/2} \qquad \text{(VI-14 a)}$$

și:

$$p_2 = \frac{\delta a}{2b} + \left[\left(\frac{\delta a}{2b}\right)^2 - \frac{b'}{b}\right]^{1/2}$$

Ținînd seama de faptul că normal la presiuni mari va predomina întreruperea pătratică în volum (bp^2), în timp ce la presiuni joase întreruperea la perete (b'), cele două limite de explozie mai pot fi exprimate prin următoarele expresii simplificate, aproximative.

1. Limita inferioară de explozie

$$a\delta p_1 - b' \cong 0$$

respectiv

$$p_1 \cong \frac{b'}{a\delta} \qquad \text{(VI-15 a)}$$

2. Limita superioară de explozie:

$$a\delta p_2 - bp_2^2 \cong 0$$

$$p_2 \cong \frac{a\delta}{b} \qquad \text{(VI-15 b)}$$

Pentru a explica dependența de temperatură a limitelor de explozie, observăm că reacțiile de întrerupere, indiferent dacă decurg în volum sau la perete, vor avea o energie de activare mult mai mică decît reacțiile de propagare, astfel că dependența de temperatură a limitelor de explozie va fi determinată în primul rînd de dependența de temperatură a reacțiilor de propagare.

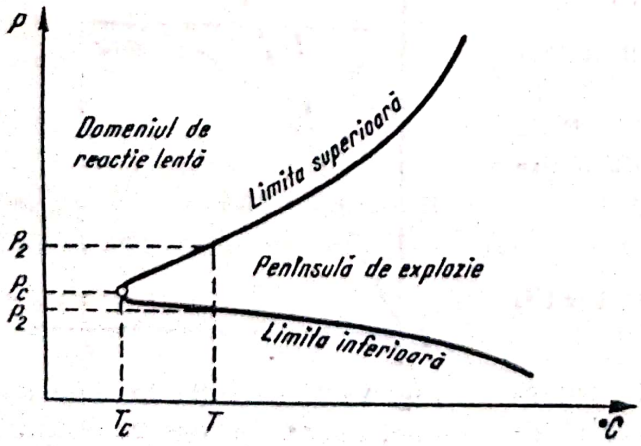


Fig. VI-6. Limitele de explozie ale unei reacții în lanț ramificat direct.

În consecință, limita inferioară, p_1, va scădea, în timp ce limita superioară va crește cu creșterea temperaturii, ceea ce este în concordanță cu rezultatele experimentale. Domeniul cuprins între cele două limite de explozie se numește, după Semenov „peninsulă de explozie sau de aprindere", iar temperatura la care se confundă p_1 cu p_2, „cap al peninsulei de explozie" (vezi fig. VI-6). Sub această

temperatură nu mai intervine explozia în condiţiile de reacţie respective. Presiunea corespunzătoare capului peninsulei de explozie se poate deduce din expresia (VI – 13)

$$P_c = p_{1c} = p_{2c} = \frac{\delta a}{2b} = \left(\frac{b'}{b}\right)^{1/2} \qquad \text{(VI – 16)}$$

Din aceeaşi expresie rezultă că condiţia de „cap al peninsulei de explozie" va fi îndeplinită atunci cînd :

$$a\delta = 2(bb')^{1/2} \qquad \text{(VI – 16 } a\text{)}$$

astfel că cunoscînd dependenţa de temperatură şi de presiune a mărimilor respective, se poate calcula atît temperatura critică minimă de explozie, T_c, cît şi presiunea corespunzătoare, p_c.

Rezultatele experimentale confirmă că numai reacţiile în lanţ ramificat direct (majoritatea proceselor de ardere a compuşilor anorganici) prezintă doar cele două limite de explozie, în timp ce diagramele de ardere ale hidrocarburilor, care se oxidează după un mecanism de reacţie în lanţ ramificat indirect, se prezintă cu mult mai complicate.

Dintre reacţiile în lanţ ramificat direct, studiile cele mai amănunţite se referă la reacţia de ardere a hidrogenului, la care a fost observată după cum s-a mai amintit şi existenţa unei a treia limite de explozie la presiuni extrem de mari [2].

Cu studiul reacţiei de ardere a hidrogenului s-au ocupat numeroşi cercetători şi, în afara lucrărilor lui Lewis şi von Elbe [2], cărora le revine meritul de a fi observat cea de a treia limită de explozie, trebuie amintite în primul rînd studiile lui Nalbandian şi Voevodsky [6] şi Hinshelwood şi colaboratori [7].

Discutînd posibilele reacţii de iniţiere, Kondratiev [8] arată că energetic este favorizată reacţia de iniţiere termică prin transpoziţie :

$$H_2 + O_2 \rightarrow {}_2\dot{O}H \qquad \Delta H^0_{298} = 16 \text{ kcal/mol} \qquad \text{(VI – 17)}$$

în comparaţie cu reacţiile de disociere termică :

$$H_2 + M \rightarrow {}_2H + M \qquad \Delta H^0_{298} = 104{,}2 \text{ kcal/mol}$$

sau :

$$O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + \dot{O} \qquad \Delta H^0_{298} = 93{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Semenov [9] nu exclude nici probabilitatea următoarei reacţii de iniţiere prin transpoziţie „nesimetrică" :

$$H_2 + O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 + H \qquad \Delta H^0_{298} = 55 \text{ kcal/mol} \qquad \text{(VI – 18 } a\text{)}$$

fiind favorizată steric, cu toate că energetic nu pare mai avantajoasă decît reacţia (VI – 17), în timp ce Lewis şi von Elbe mai iau în discuţie şi procesul de iniţiere :

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + \dot{O} \qquad \Delta H^0_{298} = 1{,}5 \text{ kcal/mol} \qquad \text{(VI – 18 } b\text{)}$$

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, este luată în considerație posibilitatea inițierii la perete [10]:

$$H_2 \xrightarrow{\text{perete}} H_{ads}+H \qquad (VI-18\,c)$$

Ținînd seama de discuțiile care încă există în literatura de specialitate privind cea mai probabilă reacție de inițiere se poate formula următorul mecanism de reacție pentru arderea hidrogenului (se păstrează notațiile pentru procesele elementare admise de Kondratiev [8]),

Inițierea

$$\xrightarrow{\text{o}} \dot{H}$$

Ramificarea

$$\dot{H}+O_2 \xrightarrow{2a} H\dot{O}_2^* \qquad \Delta H_2=15 \text{ kcal/mol}$$

$$H\dot{O}_2^* \xrightarrow{2b} \dot{O}H+\dot{O}$$

Propagarea

$$\dot{O}H+H_2 \xrightarrow{1} H_2O+\dot{H} \quad \Delta H=-13{,}7 \text{ kcal/mol}$$

$$\dot{O}+H_2 \xrightarrow{3} \dot{O}H+\dot{H} \quad \Delta H=-1 \text{ kcal/mol}$$

Întreruperea lanțului în volum și la perete:

$$H\dot{O}_2^*+M \xrightarrow{6a} H\dot{O}_2+M \quad \Delta H=-47 \text{ kcal/mol}$$

$$H\dot{O}_2 \xrightarrow[\text{perete}]{7} {}^1/_2H_2O_2+{}^1/_2O_2$$

$$\dot{H} \xrightarrow[\text{perete}]{4} {}^1/_2H_2 \qquad (VI-19)$$

Continuarea lanțului

$$H\dot{O}_2+H \xrightarrow{8} H_2O_2+\dot{H} \qquad \Delta H=15 \text{ kcal/mol}$$

$$H\dot{O}_2+H_2O \xrightarrow{9} H_2O_2+\dot{O}H \qquad \Delta H=29 \text{ kcal/mol}$$

Unii autori mai admit și întreruperea la perete a radicalilor $\dot{O}H$ și atomilor $\dot{O}$:

$$\dot{O}H \xrightarrow[\text{perete}]{5a}; \quad \dot{O} \xrightarrow[\text{perete}]{5b}$$

Subliniem că Kondratiev formulează procesul 2 direct:

$$\dot{H}+O_2 \xrightarrow{2} \dot{O}H+\dot{O}$$

și procesul de întrerupere în volum trimolecular:

$$\dot{H}+O_2+M \xrightarrow{6} H\dot{O}_2+M$$

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul de reacție propus se bazează pe detectarea celor patru centri activi $\dot{H}$, $\dot{O}$, $\dot{O}H$ și $H\dot{O}_2$ în timpul arderii hidrogenului prin metode de analiză diferite, dar în special prin R.E.S. Radicalul $H\dot{O}_2$ a fost găsit numai prin metoda spectrometriei de masă, alături de celelalte trei particule active. Acestea din urmă au fost determinate și cantitativ iar variația concentrației lor staționare în timpul arderii hidrogenului în funcție de compoziția amestecului este prezentată în figura VI–7 [11].

Ținînd seama de faptul că însumarea proceselor de ramificare și propagare conduce la expresia chimică globală:

$$\dot{H}+O_2+{}_3H_2 \rightarrow {}_2H_2O+{}_3\dot{H}$$

Semenov admite pentru rezolvarea sistemului de ecuații cinetice rezultate din schema de reacție, principiul concentrațiilor parțial staționare pentru particulele active:

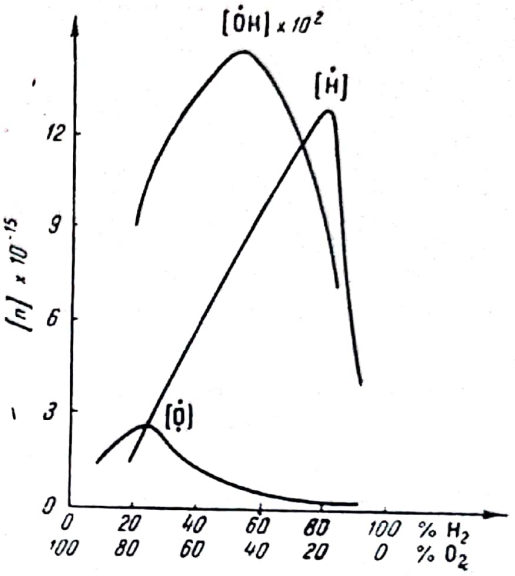


Fig. VI-7. Concentrațiile centrilor activi în funcție de compoziția amestecului, într-o flacără rarefiată de hidrogen la 2,86 mmHg și 993 °K.

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} \neq O \qquad (VI-19\,a)$$

și

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = \frac{d[\dot{O}H]}{dt} = \frac{d[H\dot{O}_2^*]}{dt} = \frac{d[H\dot{O}_2]}{dt} \equiv O$$

Neglijînd reacțiile de continuare a lanțului (care vor juca un rol mare mai ales la presiuni mai ridicate, explicîndu-se prin aceasta și cea de a treia limită de explozie) se pot formula în baza mecanismului prezentat următoarele ecuații de viteză:

$$\frac{d[\dot{O}]}{dt} = k_{2b}[H\dot{O}_2^*] - k_3[\dot{O}][H_2] = O\,;\quad [\dot{O}] = \frac{k_{2b}[H\dot{O}_2^*]}{k_3[H_2]}$$

La același rezultat se ajunge dacă se admite și întreruperea $\dot{O}$ la perete și $k_3[H_2] \gg k_{5b}$

$$\frac{d[H\dot{O}_2^*]}{dt} = k_{2a}[\dot{H}][O_2] - k_{2b}[H\dot{O}_2^*] - k_6[H\dot{O}_2^*][M] = O;\quad [H\dot{O}_2^*] = \frac{k_{2a}[O_2]}{k_{2b}+k_6[M]}[H]$$

$$\frac{d[H\dot{O}_2]}{dt} = k_6[H\dot{O}_2^*][M] - k_7[H\dot{O}_2] = O\,;\quad [H\dot{O}_2] = \frac{k_6}{k_7}[H\dot{O}_2^*][M]$$

$$\frac{d[\dot{O}H]}{dt} = k_{2b}[H\dot{O}_2^*] + k_3[\dot{O}][H_2] - k_1[\dot{O}H][H_2] = O\,;\quad [\dot{O}H] = \frac{k_{2b}[H\dot{O}_2^*]+k_3[\dot{O}][H_2]}{k_1[H_2]}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se ajunge la același rezultat dacă se admite și întreruperea ȮH la perete și $k_1[H_2] \gg k_{5a}$.

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = W_0 + (k_1[\dot{O}H] + k_3[\dot{O}])[H_2] - k_{2a}[O_2][\dot{H}] - k_4[\dot{H}] \qquad (VI-20)$$

Înlocuind în ultima ecuație expresiile concentrațiilor radicalilor deduse din condițiile de cvasistaționaritate, se obține pentru variația concentrației atomilor de hidrogen în timpul desfășurării procesului de ardere relația:

$$\frac{d[\dot{H}]}{dt} = W_0 + \left[k_{2a}[O_2]\left(\frac{3k_{2b}}{k_{2b}+k_6[M]} - 1\right) - k_4\right][\dot{H}]$$

care sugerează o creștere exponențială a concentrației acestora în conformitate cu legea lui Semenov.

Într-adevăr notînd factorul $\left[k_{2a}[O_2]\left(\frac{3k_{2b}}{k_{2b}+k_6[M]} - 1\right) - k_4\right] = \varphi$

rezultă:

$$\frac{d[H]}{W_0+\varphi[H]} = dt$$

care, admițînd condițiile inițiale pentru $t=0$; $[\dot{H}]=0$ conduce prin integrare la expresia:

$$\frac{1}{\varphi}\ln\{W_0+\varphi[\dot{H}]\} = t + \text{const}\,;\ \text{const} = \frac{1}{\varphi}\ln W_0$$

respectiv:

$$\ln\frac{W_0+\varphi[\dot{H}]}{W_0} = \varphi t$$

de unde se obține:

$$[\dot{H}] = \frac{W_0}{\varphi}[\exp(\varphi t) - 1] \qquad (VI-21)$$

Ținînd seama că viteza de reacție poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[H_2O][\dot{O}H] = \frac{2k_{2a}k_{2b}[O_2]}{k_{2b}+k_6[M]}[\dot{H}] \qquad (VI-22)$$

observăm că φ este identic cu „factorul de ramificare" al reacției de ardere a hidrogenului, astfel că condiția de explozie ($\varphi=0$) ne va conduce la expresia:

$$k_{2a}[O_2]\left(\frac{3k_{2b}}{k_{2b}+k_6[M]} - 1\right) - k_4 \equiv 0 \qquad (VI-23)$$

Presupunînd că la presiuni joase predomină întreruperea la perete, $k_6[M] \ll k_4$, rezultă pentru limita inferioară de ardere:

$$k_{2a}[O_2]\left(\frac{3k_{2b}}{k_{2b}} - 1\right) - k_4 = 0 \qquad (VI-23\,a)$$

respectiv:

$$[O_2]_{min} = \frac{k_4}{2k_{2a}}$$

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce limita superioară ($k_6[M] \gg k_4$) va fi dată de relația :

$$k_{2a}[O_2]\left(\frac{3k_{2b}}{k_{2b}+k_6[M]}-1\right)=0$$

$$[M]_{max}=\frac{2k_{2b}}{k_6} \qquad (VI-23\,b)$$

Se confirmă astfel dependența de temperatura observată experimental, ținînd seama că constantele k_4 și respectiv k_6 se referă la procese de întrerupere cu energii de activare practic egale cu zero, în timp ce k_{2a} și k_{2b} se referă la cele două etape ale procesului de propagare, caracterizate de o anumită valoare a energiei de activare. Prin urmare, concentrația $[O_2]_{min}$, specifică limitei inferioare de explozie va scade cu creșterea temperaturii, în timp ce concentrația $[M]_{max}$, caracteristică limitei superioare, va crește cu creșterea temperaturii.

Apariția celei de a treia limite de explozie la arderea hidrogenului este explicată prin reacțiile de continuare a lanțului (mai ales procesul 8 la începutul reacției) a căror probabilitate de desfășurare va crește mult cu presiunea, așa că temperatura necesară desfășurării acestor procese va scădea corespunzător. Există, de asemenea, păreri că limita a treia de explozie are și un parțial caracter energetic.

VI.1.2. Influența temperaturii asupra reacțiilor în lanț ramificat direct

Pornind de la expresia (VI−2) a reacției în lanț ramificat

$$W=\frac{\nu_s}{1-\nu_s\delta}W_0 \qquad (VI-2\,a)$$

și admițînd că procesele elementare specifice ascultă de legea lui Arrhenius :

$$W_0=Z_0\exp(-E_0/RT)$$

$$\nu_s=\frac{V_1}{V_2}=\nu_0\exp[-(E_1-E_2)\,|\,RT] \qquad (VI-24)$$

și :

$$\delta=\delta_0\exp(-O\,|\,RT)$$

unde E_0 este energia de activare a reacției de inițiere, E_1 a proceselor de propagare, E_2 a celor de întrerupere și D energia de activare a proceselor de ramificare, se obține înlocuind în relația (VI−2 *a*) expresia :

$$W=Z_0\nu_0\frac{\exp[-(E_0+E_1-E_2)/RT]}{1-\nu_0\delta_0\exp[-(D+E_1-E_2)/RT]}=\frac{A\exp(-E_{tot}/RT)}{1-B\exp(-E'(RT)} \qquad (VI-25)$$

care sugerează o abatere de la legea lui Arrhenius.

Se observă că limita de autoaprindere se poate transcrie prin egalitatea :

$$B_{exp}(-E'/RT)\equiv 1 \qquad (VI-26)$$

care ne conduce la următoarea expresie pentru temperatura critică de explozie, T_K :

$$T_K=\frac{-E'}{2{,}303\,R}\log B \qquad (VI-26\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

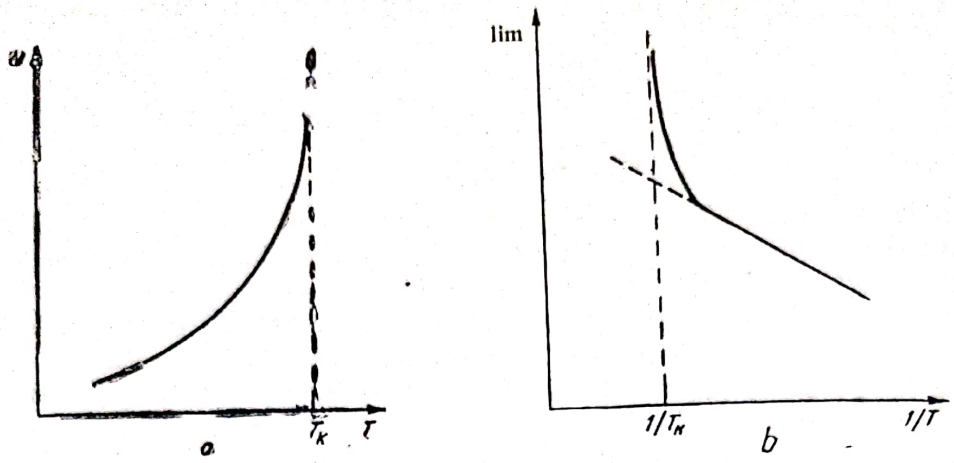


Fig. VI-8. Influența temperaturii asupra vitezei reacțiilor în lanț ramificat :
a — reprezentare în coordonate normale; *b* — reprezentare tip Arrhenius.

Ținînd seama de relația (VI−25), reprezentarea grafică a vitezei de reacție în funcție de temperatură ne va conduce la curbele redate în figura VI−8.

Această reprezentare grafică pentru dependența de temperatură a vitezei de reacție a procesului în lanț ramificat ne indică că el este caracterizat de domenii de temperatură (sub T_K) în care viteza de reacție ascultă de legea lui Arrhenius și de domenii anti-Arrhenius (deasupra lui T_K).

VI.2. REACȚII ÎN LANȚ RAMIFICAT INDIRECT. ARDEREA HIDROCARBURILOR

Din punct de vedere tehnologic și economic al societății noastre industriale, reacțiile de oxidare a hidrocarburilor au probabil o importanță fără rivalitate. Oxidarea parțială a hidrocarburilor constituie una dintre metodele de sinteză industrială cele mai des utilizate, în timp de arderea lor completă este în prezent cea mai importantă sursă energetică.

Paralel cu această utilitate practică incontestabilă a reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor, trebuie amintită complexitatea lor chimică și multitudinea fenomenelor unice care însoțesc comportarea lor cinetică.

Prin această importanță practică și teoretică se explică numeroasele studii efectuate care au evidențiat existența a două domenii de reacție distincte, dependente de temperatură, și anume: domeniul de temperaturi joase (între 20−500 °C) și domeniul de temperaturi ridicate [12].

Tranziția între aceste două domenii de temperatură este asociată cu apariția cîtorva fenomene specifice: flăcări reci, flăcări albastre intense [13], *aprinderea în două stadii și coeficient de temperatură negativ.*

Semenov [4] a arătat încă din anul 1934 că comportarea specifică a reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor în domeniul temperaturilor joase se explică printr-o ramificare indirectă, pe seama unor produși intermediari moleculari (hidroperoxizi, aldehide).

Scanned with OKEN Scanner

În domeniul temperaturilor înalte (a flăcărilor calde) mecanismul de reacție a arderii hidrocarburilor este un mecanism de reacție în lanț ramificat direct, similar celui al combustiei hidrogenului după cum rezultă la o simplă comparare a etapelor respective elementare [14].

$$\begin{array}{ll} \dot{O}H+H_2 \rightarrow H_2O+\dot{H} & \dot{O}H+RH \rightarrow H_2O+\dot{R} \\ \dot{O}+H_2 \rightarrow \dot{O}H+\dot{H} & \dot{O}+RH \rightarrow \dot{O}H+\dot{R} \\ \dot{H}+O_2 \rightarrow OH+\dot{O} \quad \text{resp.} & \dot{R}+O_2 \rightarrow R\dot{O}+\dot{O} \\ \dot{H}+O_2 \rightarrow H\dot{O}_2 & \dot{R}+O_2 \rightarrow R\dot{O}_2 \\ H\dot{O}_2+H_2 \rightarrow H_2O_2+\dot{H} & R\dot{O}_2+RH \rightarrow ROOH+\dot{R} \end{array} \qquad (VI-27)$$

Totuși, mecanismul oxidării la temperaturi mai înalte a hidrocarburilor prezintă și etape specifice, determinate de natura combustibililor, respectiv a radicalului R, care poate suferi reacții de izomerizare, de descompunere termică etc., complicîndu-se prin aceasta substanțial mecanismul de reacție, formîndu-se pe lîngă produșii principali de oxidare finală, (apă și bioxid de carbon) o serie de compuși intermediari și secundari (peroxizi, aldehide, alcooli, acizi, CO, etc.) în timp ce la arderea hidrogenului nu se poate forma decît apă și cel mult apă oxigenată.

Mult mai complicată decît reacția la temperaturi înalte, se prezintă reacția de oxidare lentă a hidrocarburilor, atît în faza gazoasă [15], *cît și în cea lichidă* [16], *care după cum s-a amintit decurge printr-o ramificare indirectă.*

Ramificare indirectă în cazul oxidării lente a hidrocarburilor se explică prin faptul că reacția de ramificare directă

$$\dot{R}+O_2 \rightarrow R\dot{O}+\dot{O} \qquad (VI-28)$$

avînd o energie de activare de cel puțin 30 kcal/mol [14] nu poate concura cu celelalte reacții posibile ale radicalului alchilic R cu O_2, care decurg exoterm, fiind favorizate energetic mai ales la temperaturi joase.

Astfel, reacția de formare a radicalilor peroxidici :

$$\dot{R}+O_2 \rightarrow R\dot{O}_2 \qquad (VI-29)$$

decurge exoterm, cu aproximativ 29 kcal/mol, în timp ce reacția de disproporționare cu formarea unei aldehide

$$\dot{R}+O_2 \rightarrow \dot{R}'CHO+R''\dot{O} \qquad (VI-30)$$

este și mai puternic exotermă (peste 50 kcal/mol), concurînd prin aceasta chiar reacția de formare a radicalului peroxidic.

Reacția de disproporționare a fost propusă pentru prima dată de Norrish [17] pentru cazul oxidării metanului :

$$\dot{C}H_3+O_2 \rightarrow CH_2O+\dot{O}H \qquad (VI-30\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

pentru care Semenov și colaboratorii [19] preferă o formulare prin etape intermediare de izomerizare

$$\dot{C}H_3+O_2 \rightarrow \left[\overset{-}{\rightarrow} CH_3\dot{O}_2 \xrightarrow[\text{izomerizare}]{} \dot{C}H_2OOH \overset{-}{-}\right] \rightarrow CH_2O+\dot{O}H \qquad (VI-30\,b)$$

Radicalul peroxidic rezultat în procesul (VI−29) conduce la temperaturi mai joase, cuprinse între 100−150 °C, după Fok și Nalbandian [19] exclusiv la formarea hidroperoxidului

$$R\dot{O}_2+RH \rightarrow ROOH+\dot{R} \qquad (VI-31)$$

Există și alte propuneri privind mecanismul de formare a hidroperoxidului. *În general se admite că la temperaturi mai joase predomină formarea hidroperoxizilor, pe cînd la temperaturi mai ridicate formarea aldehidelor. Reacția de ramificare directă (VI−28) începe să devină probabilă abia peste 500 °C.*

La temperaturi peste 300 °C are loc după Knox [20] în locul reacției de adiție a oxigenului molecular la radical, o reacție de abstracție a hidrogenului de la radical, cu formarea olefinei corespunzătoare:

$$\dot{R}+O_2 \rightarrow \text{olefină}+H\dot{O}_2 \qquad (VI-32)$$

Intermediarii primari formați în aceste procese elementare, avînd o reactivitate mărită, devin responsabili pentru ramificarea indirectă în cazul oxidării lente a hidrocarburilor. Adesea se atribuie acest rol hidroperoxidului

$$ROOH \rightarrow R\dot{O}+\dot{O}H \qquad (VI-33)$$

cu toate că energia de disociere a legăturii 0−0 este relativ ridicată (de ordinul 40 kcal/mol).

De asemenea, se admite o ramificare indirectă prin intermediul oxidării aldehidelor, care, fiind favorizată energetic, se pare că este mai probabilă decît ramificarea prin hidroperoxid. Unul din argumentele hotărîtoare în acest sens este observația experimentală că adaosul de aldehidă la amestecul inițial de reacție duce la dispariția completă a perioadei de inducție.

Astfel, de exemplu, se admite în cazul oxidării metanului, că formaldehida este intermediarul responsabil pentru ramificarea indirectă [21] conform reacției:

$$HCHO+O_2 \rightarrow H\dot{O}_2+H\dot{C}O \qquad \Delta H=-28 \text{ kcal/mol} \qquad (VI-34)$$

Există și alte propuneri pentru ramificare indirectă, impunîndu-se, prin urmare, concluzia că mecanismul reacției de oxidare a hidrocarburilor, cu tot numărul mare al cercetărilor efectuate, încă nu este definitiv stabilit.

Fenomene caracteristice reacțiilor de oxidare lentă a hidrocarburilor, în afara limitelor de aprindere obișnuite, sînt așa numitele „flăcări reci" și aprinderea în două stadii a amestecului de reacție la temperaturi joase. Este de subliniat că în acest caz aprinderea este postulată a fi mai de grabă de natură termo-energetică și că ea se datorește efectului puternic exoterm al proceselor caracteristice „flăcărilor reci".

Fenomenul de „flacără rece" constă în faptul că reacția de oxidare lentă a hidrocarburilor este însoțită în anumite condiții, de apariția unei flăcări de

Scanned with OKEN Scanner

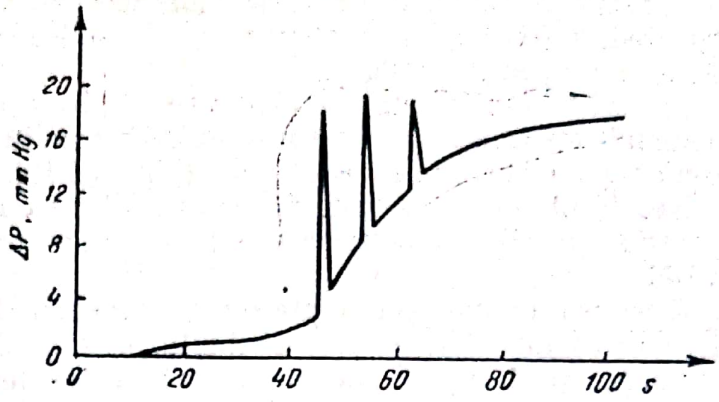


Fig. VI-9. Flăcări reci multiple la oxidarea lentă în condiții statice a amestecului $C_3H_6+O_2$ la 300° și $P_i = 320$ mmHg.

culoare slab albăstruie, care se produce în același timp cu o creștere a presiunii și temperaturii sistemului. În sistem static „flacăra rece" are un caracter pulsatoriu, cu aprinderi și stingeri repetate, în timp ce în sistem dinamic este posibilă o stabilizare a acesteia. De asemenea, s-a observat că există diferite tipuri de flăcări reci, numărul lor crescînd cu complexitatea moleculei reactante.

Denumirea de „flacără rece" se datorește faptului că temperatura ei nu depășește cu mai mult de 200—250° temperatura mediului înconjurător, iluminarea observată fiind prin urmare mai curînd o formă particulară de chemiluminiscență, decît o emisie de natură termică.

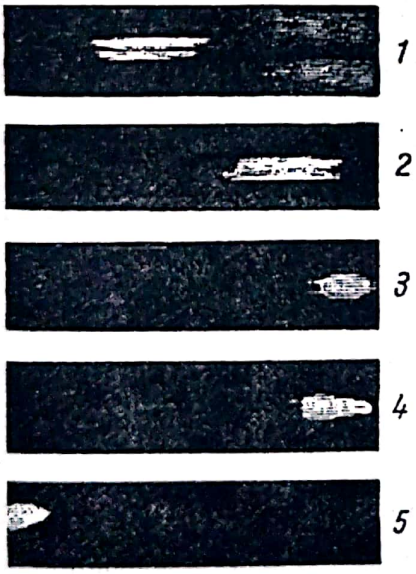


Fig. VI-10. Flăcări reci staționare observate la oxidarea metanului (Abscisa se referă la lungimea flacării) :

Condiții :
1 — 1 000 cm³/min. aer, 5% HNO_3+500 cm³/min CH_4; 2 — aceleași condiții dar tubul interior răcit; 1 000 cm³/min aer, 3 — 5% HNO_3+225 cm³/min CH_4; 4 — 1 000 cm³/min aer, 5% HNO_3+70 cm³/min CH_4; 5 — 550 cm³/aer+70 cm³/min CH_4.

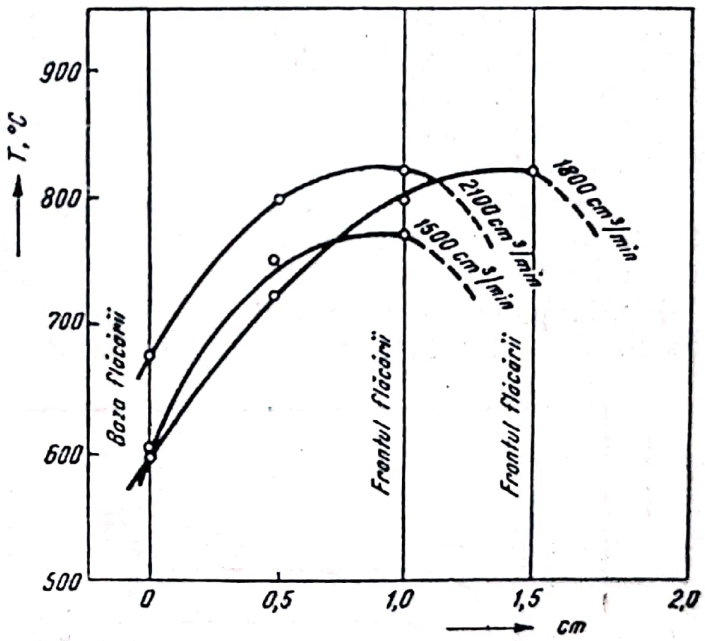


Fig. VI-11. Distribuția temperaturii în flăcări reci staționare ale metanului, observate la debite de curgere diferite ale amestecului de reacție CH_4 : aer=1 : 2.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul pulsatoriu al flăcărilor reci se vede în figura VI-9 în care sînt redate trei flăcări consecutive găsite de Poliak și Stern [22] în cazul oxidării lente a propenei la 300 °C.

Flăcări staționare au fost observate de Iosif și Schneider [22] în cazul oxidării lente inițiate cu acid azotic a metanului în condiții dinamice la presiunea atmosferică și temperatura de 557 °C. (Fig. VI-10).

Reactorul folosit a fost din cuarț, tratat cu soluție de 2% tetraborat de potasiu. Distribuția temperaturii în flăcările staționare este redată în figura VI-11.

Creșterea pronunțată a presiunii, observată în cazul flăcărilor reci pulsatorii în condiții statice, este atribuită, în primul rînd, unei creșteri puternice a temperaturii și mai puțin creșterii numărului de particule, impunîndu-se concluzia că aportul de căldură datorită reacțiilor exoterme predomină asupra pierderilor de căldură spre mediul înconjurător, astfel că factorul termic trebuie să joace un rol considerabil în apariția flăcărilor reci [23].

Creșterea bruscă a temperaturii este confirmată de studiul formării flăcărilor reci staționare (Fig. VI-12) în cazul oxidării lente, inițiate a metanului [24], evidențiindu-se trei etape: perioada de autoaccelerare, caracterizată de o creștere rapidă a temperaturii, după admisia amestecului reactant în reactor (St); perioada staționară, care se menține ore în șir, însă este sensibilă la cea mai mică variație de debit, compoziție, conținut de inițiator, presiune sau temperatură inițială, și perioada de stingere, care intervine în momentul opririi reacției (O_p).

Trebuie subliniat că în afara reactorului nu s-a observat nici o creștere a temperaturii, indiferent de durata menținerii flăcării staționare și că în perioada de stingere temperatura reactorului revine practic imediat la temperatura inițială a cuptorului, astfel că se impune concluzia că flăcările reci staționare au un caracter adiabatic.

De asemenea s-a observat că emisia luminoasă caracteristică apare instantaneu, în timp ce creșterea temperaturii prezintă o perioadă de autoaccelerare tipică, iar spectrul flăcării reci este identic cu spectrul formaldehidei excitate [25].

Emisia puternică de căldură în timpul flăcării reci poate determina apariția flăcării calde în urma flăcării reci, atunci cînd presiunea și temperatura

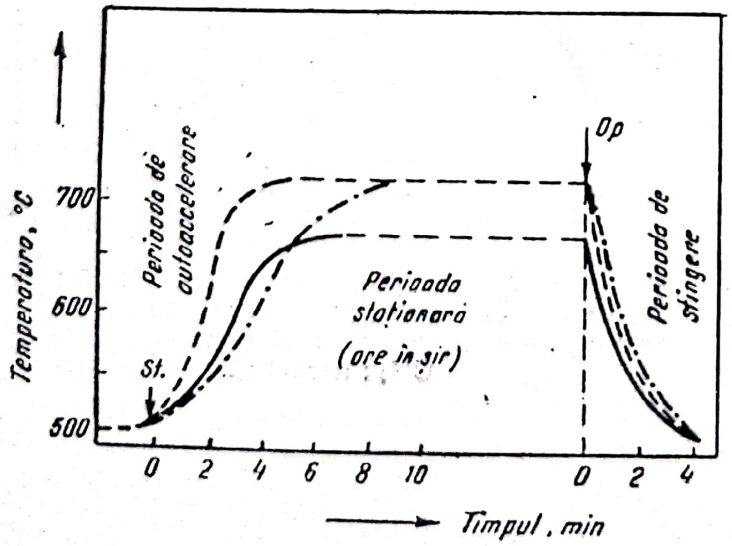


Fig. VI-12. Creșterea temperaturii în timpul formării flăcării reci staționare a metanului:
T_0=500 °C, CH_4: aer=1 : 2, 5% HNO_3 (100%).
— . — . — 2 100 cm³/min — — — — 1 800 cm³/min ———— 1 500 cm³/min.

amestecului combustibil ating valorile caracteristice regiunii de autoaprindere. Această aprindere în două stadii este, de asemenea, specifică oxidării lente a hidrocarburilor.

Dacă presiunea și temperatura amestecului de reacție nu ating valorile caracteristice zonei de autoaprindere, atunci flacăra rece se stinge în sistem static tot atît de instantaneu cum a apărut, pentru a reapare din nou în funcție de condiții și natura reactanților, după o anumită perioadă de timp, în cîteva rînduri (de obicei un număr impar de ori).

Cauzele stingerii și periodicității flăcărilor reci încă nu sînt complet lămurite, astfel că au fost formulate o serie de ipoteze.

Ipoteza cea mai plauzibilă aparține lui Pease [26] care presupune că stingerea flăcării reci se datorește tranziției sistemului după apariția flăcării reci, prin modificarea mecanismului de reacție, în domeniul coeficientului de temperatură negativ, cînd scade mult probabilitatea de ramificare, astfel că viteza de reacție se micșorează brusc și sistemul se reîntoarce în stadiul premergător apariției flăcării reci. Această ipoteză este dezvoltată de Norrish [27], care introduce chiar noțiunea de „instabilitate termică" a reacției în domeniul flăcărilor reci.

Conform acestei ipoteze, radicalul peroxidic $ROO\dot{}$ suferă la temperaturile mai joase, caracteristice apariției flăcării reci, reacția de izomerizare la radicalul hidroperoxidic, abstracția internă a atomilor de hidrogen, necesară acestei rearanjări fiind selectivă, migrînd mai întîi atomii de hidrogen de la atomii de carbon terțiari, apoi secundari și, în sfîrșit, primari. Prin această abstracție internă, selectivă a atomilor de hidrogen în timpul rearanjării radicalului peroxidic $ROO\dot{}$ în cel hidroperoxidic $\dot{R}COOH$ se explică structura fină a flăcărilor reci. Procesele fiind puternic exoterme, temperatura sistemului va crește în timpul desfășurării acestor procese. Ramificarea indirectă în această perioadă este suportată de aldehidele, rezultate în urma descompunerii radicalilor hidroperoxidici, iar radicalul $O\dot{H}$ este principalul purtător al lanțului.

Limita superioară a flăcării reci se datorește modificării mecanismului de reacție dintre radicalul alchilic și oxigen, producîndu-se în locul adiției oxigenului la radical, abstracția atomului de hidrogen de la radical, cu formarea olefinei corespunzătoare.

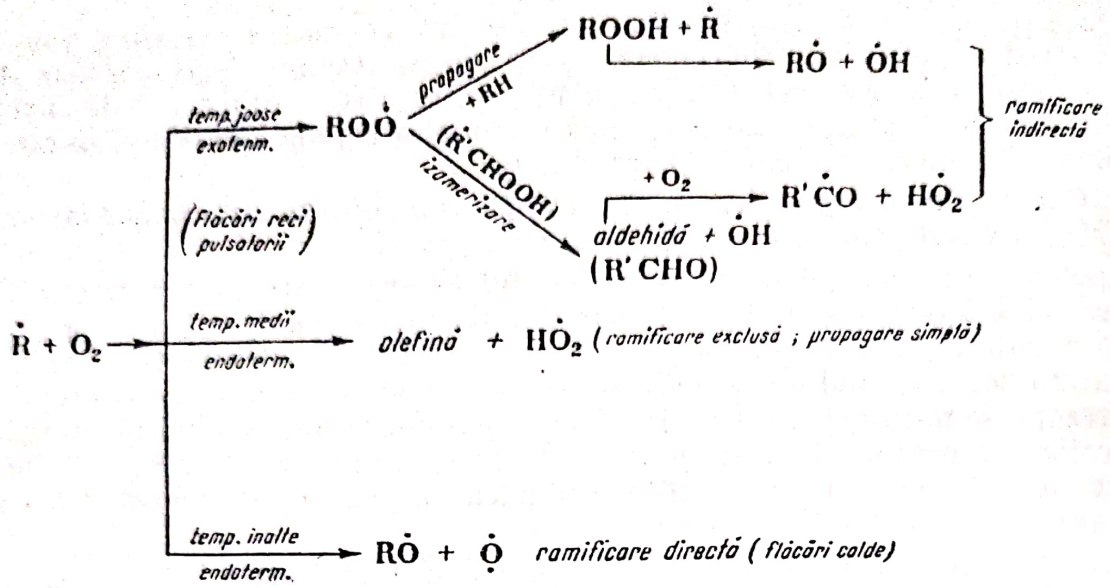
Propagarea lanțului se produce acum pe seama radicalului $H\dot{O}_2$ (formîndu-se H_2O_2), dar cum acesta este mult mai stabil, va reacționa mai încet decît radicalul $O\dot{H}$ și, în același timp, selectiv în privința abstracției atomilor de hidrogen de la hidrocarbura inițială, astfel că viteza de reacție va scădea corespunzător (este vorba de zona coeficientului negativ de temperatură).

Datorită acestui fapt se va reduce și temperatura sistemului, astfel că la un moment dat se creează din nou condițiile pentru formarea radicalului peroxidic $R\dot{O}_2$. Caracterul pulsatoriu al „flăcării reci" este, prin urmare, explicat prin concurența alternativă a celor două procese: adiția oxigenului la radicalul $\dot{R}$ și abstracția hidrogenului de la radical cu formarea olefinei corespunzătoare.

Admițîndu-se că complexitatea fenomenelor observate la oxidarea hidrocarburilor este legată de probabilitățile de desfășurare a reacției $\dot{R}+O_2$ în dife-

Scanned with OKEN Scanner

rite condiții, se poate formula următcarea schemă generală de desfășurare a acestei etape a reacției în lanț ramificat :



Reluînd o altă ipoteză, mai veche, a lui Neiman [28], privind ramificarea indirectă prin doi intermediari moleculari (peroxizi organici și aldehide, flacăra rece fiind un rezultat al descompunerii explozive a peroxizilor) Frank-Kamenetski [29] încearcă să explice periodicitatea flăcărilor reci în baza unui mecanism de reacție cu doi intermediari X și Y care se formează consecutiv conform schemei de reacție :

$$\begin{aligned} A+X &\xrightarrow{1} C+{}_2X \\ X &\xrightarrow{4} \rightarrow Y+C \\ X+Y &\xrightarrow{2} C+{}_2Y \\ A+Y &\xrightarrow{3} C \end{aligned} \qquad (VI-35)$$

Cu observația, că procesul 4 de formare a lui Y din X, este inclus în procesul 2, se poate formula următorul set de ecuații de viteză :

$$\frac{dx}{dt}=k_1ax-k_2xy \quad \text{și} \quad \frac{dy}{dt}=k_2xy-k_3ay \qquad (VI-36)$$

iar viteza de formare a produsului final este dată de expresia :

$$\frac{dc}{dt}=k_1ax+k_2xy+k_3ay \qquad (VI-37)$$

Autorul admite că datorită participării reacției 2 atît la formarea, cît și la consumul intermediarilor, pot interveni abateri succesive de la concentrațiile staționare ale substanțelor intermediare, X_{st} și Y_{st}, care sînt mici și de același ordin de mărime

$$\varepsilon_x=X-X_{st} \quad \text{și} \quad \varepsilon_y=y-y_{st} \qquad (VI-38)$$

Pornind de la ecuațiile de viteză (VI−36) și presupunînd că: $\varepsilon_x=\varepsilon_y=\varepsilon$ se obține: $\frac{d^2\varepsilon}{dt^2}=-a^2k_1k_3\varepsilon$ o ecuație a unui oscilator, cu frecvența armonică:

$$\nu=\frac{a}{2\pi}(k_1k_3)^{1/2} \qquad (VI-39)$$

care este considerată caracteristică pentru pulsațiile flăcărilor reci.

Cu toate că există destule obiecții împotriva acestei ipoteze a ramificării indirecte prin doi intermediari, și mai ales a descompunerii explozive a peroxizilor, teoria pur cinetică a lui Frank-Kamenetski a fost utilizată de Grey [30] pentru explicarea flăcării reci a etanului, admițînd că radicalii $\dot{C}_2H_5$ și $H\dot{O}_2$ joacă rolul intermediarilor X și Y.

Se cunosc și alte ipoteze privind formarea flăcărilor reci, asupra cărora însă nu se va insista în acest cadru.

VI.2.a. Cinetica reacțiilor în lanț cu ramificarea indirectă

Teoria cinetică a reacțiilor în lanț cu ramificarea indirectă schițată încă de Semenov [31], a fost dezvoltată de Enikolopian [32], Emanuel și Denisov [33], Sochet [34] etc.

Ramificarea indirectă este condiționată de formarea unui produs molecular intermediar, care nu poate conduce la ramificare, decît după ce s-a acumulat într-o anumită concentrație critică în lanțul principal de reacție. Datorită acestui fapt, ramificarea indirectă se va produce cu mult mai încet decît ramificarea directă, iar pentru exemplificare amintim că în cazul arderii hidrogenului $\varphi=4\,800\ min^{-1}$ în timp ce la oxidarea metanului $\varphi=0{,}01-1\ min.^{-1}$. Aceasta înseamnă că ramificarea indirectă va interveni abia după ce s-a consumat deja o însemnată cantitate de reactanți.

Datorită acestei situații și perioada de inducție, τ, a reacțiilor în lanț ramificat indirect va fi cu mult mai lungă (viteza reacției va deveni măsurabilă numai după ce s-a acumulat o anumită cantitate a produsului intermediar molecular, responsabil de ramificarea indirectă).

Conform legii lui Semenov (VI−12 c), cantitatea de reactant consumat la sfîrșitul perioadei de inducție (identică cu cantitatea de produs intermediar format) devine egală cu Y'

$$Y'=N_{exp}(\varphi\tau)$$

care de obicei este o mărime constantă pentru anumite condiții de reacție, astfel că putem formula:

$$\varphi\tau=\text{const.}-\log N$$

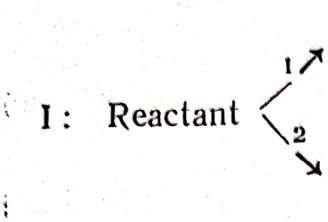
sau, neglijînd variația posibilă a lui N cu presiunea și temperatura se obține:

$$\varphi\tau=\text{const.} \qquad (VI-40)$$

Această lege stabilită încă de Semenov este verificată experimental de o serie de reacții în lanț ramificat indirect.

Scanned with OKEN Scanner

După Enikolopian[32] există două tipuri principale de reacţii cu ramificare indirectă, care se deosebesc în mod esenţial între ele prin legile lor cinetice.



(VI–41)

adică, produsul final şi produsul responsabil de ramificarea indirectă se formează în reacţii paralele, iar în absenţa primului proces, produsul responsabil pentru ramificarea indirectă devine unicul produs al reacţiei.

II. Reactant $\xrightarrow{1}$ Produs intermediar $\xrightarrow{2}$ produs final responsabil pentru ramificare indirectă (VI–42)

Exemplele de scheme prezentate nu epuizează varietatea reacţiilor complicate de ramificare indirectă, dar, din punct de vedere cinetic un număr mare de procese se pot încadra în aceste două tipuri de scheme.

La procesele de oxidare a hidrocarburilor, cel mai răspîndit este cazul cînd centrul activ participă în acelaşi timp, atît la formarea produsului intermediar responsabil de ramificare, cît şi la consumul acestuia, cu formarea produşilor finali de reacţie. (Schema II)

Ţinînd seama de faptul că produsul intermediar molecular, X, este responsabil pentru ramificarea indirectă, se poate presupune că adevăratul centru activ al reacţiei în lanţ ramificat indirect este acest produs intermediar şi nu particulele active (atomi, radicali liberi), purtători ai lanţului. Întrucît durata medie de viaţă a produsului intermediar este cu mult mai mare decît a particulelor active, reacţia în lanţ ramificat indirect va evolua asemănător unei reacţii în lanţ ramificat direct, dar cu mult mai încet.

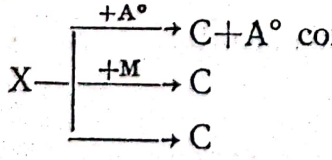
Diversitatea reacţiilor în lanţ ramificat indirect se poate desprinde din schema generală formulată de Sochet[3].

A. Reacţia de propagare în lanţul primar:

$$M+\dot{A}\rightarrow X+\dot{A}$$

M fiind molecula de reactant şi *X* produsul intermediar.

B. Reacţiile de consum ale produsului intermediar *X*:



unde *C* este produsul final de reacţie.

C. Reacţiile de ramificare indirectă

$$X + \dot{A} \rightarrow {}_3\dot{A}$$

$${}_2X \rightarrow {}_2\dot{A}$$

$$X + M \rightarrow {}_2\dot{A}$$

D. Întreruperea lanţului : în volum sau la perete.

Pornind de la schemele de reacţie formulate de Enikolopian şi notînd cu h frecvenţa procesului de ramificare indirectă, cu x concentraţia produsului responsabil de ramificare indirectă şi cu g frecvenţa procesului de întrerupere (admis de ordinul I în raport cu concentraţia n, a particulelor active), viteza de formare a particulelor active (atomi sau radicali liberi) va fi dată de expresia:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + hx - gn \qquad (VI-43)$$

de unde rezultă că ea depinde de concentraţia produsului responsabil de ramificare.

Viteza de reacţie fiind proporţională cu concentraţia particulelor active, depinde şi ea de concentraţia produsului intermediar, x, astfel că produsul intermediar joacă într-adevăr rolul de centru activ al reacţiei în lanţ ramificat indirect.

În cazul primei scheme de reacţie a lui Enikolopian, viteza de formare a produsului responsabil de ramificare este dată de expresia :

$$\frac{dx}{dt} = fn \qquad (VI-44\,a)$$

f fiind frecvenţa procesului de formare a produsului responsabil de ramificare, în timp ce în cazul celei de a doua scheme rezultă :

$$\frac{dx}{dt} = fn - bx \qquad (VI-44\,b)$$

dacă prin b înţelegem frecvenţa proceselor de formare a produsului final din produsul intermediar responsabil de ramificarea indirectă (incluzînd şi eventuale alte procese de consum ale lui X).

În cazul reacţiei de oxidare lentă a hidrocarburilor, aceeaşi expresie a vitezei de formare a produsului intermediar responsabil de ramificare indirectă se prezintă sub forma :

$$\frac{dx}{dt} = fn - b'xn \qquad (VI-44\,c)$$

Fiind mai important, vom discuta numai cel de al doilea tip de reacţie în lanţ ramificat indirect, cînd produsul responsabil de ramificare, este totodată un produs intermediar al reacţiei.

Rezolvarea sistemelor de ecuaţii cinetice se bazează pe premiza că în raport cu concentraţia variabilă a produsului intermediar responsabil de ramificare, şi deci şi de dezvoltarea lanţului, se poate admite un regim staţionar pentru variaţia concentraţiei particulelor active. Cu această ipoteză, destul de plauzibilă (mai ales pentru începutul reacţiei) dacă se ţine seama că rami-

Scanned with OKEN Scanner

ficarea începe abia după ce produsul intermediar a atins o anumită concentrație critică, rezultă, în baza expresiei (VI−43) pentru concentrația staționară a particulelor active:

$$n_{st}=\frac{W_0}{g}+\frac{h}{g}x \qquad (VI-43\,a)$$

Înlocuind în relația caracteristică pentru viteza de formare a produsului intermediar, X, (VI−44 b) se obține:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{fW_0}{g}+\left(\frac{hf}{g}-b\right)x \qquad (VI-45)$$

care prin integrare pentru condițiile inițiale, $t=0$ și $X=0$, ne conduce la relația:

$$\frac{1}{\frac{hf}{g}-b}\ln\frac{\frac{fW_0}{g}+\left(\frac{hf}{g}-b\right)x}{\frac{fW_0}{g}}=t \qquad (VI-45\,a)$$

sau regrupînd:

$$\frac{fW_0}{g}+\frac{hf}{g}\left(1-\frac{bg}{hf}\right)x=\frac{fW_0}{g}\exp\left[\left(1-\frac{bg}{hf}\right)\frac{hf}{g}t\right]$$

respectiv:

$$\frac{h}{W_0}x=\frac{\exp\left[\left(1-\frac{bg}{hf}\right)\frac{hf}{g}t\right]-1}{\left(1-\frac{bg}{hf}\right)} \qquad (VI-46)$$

Introducînd coordonatele adimensionale:

$$\frac{fh}{g}t=\tau\ ;\quad \frac{h}{W_0}x=\xi \quad \text{și notînd} \quad \frac{bg}{hf}=\chi$$

χ fiind un parametru adimesional, relația (VI−46) devine:

$$\xi=\frac{\exp\left[(1-\chi)\tau\right]-1}{(1-\chi)} \qquad (VI-46\,a)$$

iar expresia (VI−43 a)

$$\eta=1+\xi \qquad (VI-47)$$

dacă prin $\eta=\frac{g}{W_0}n_{st}$, înțelegem concentrația staționară adimensională a particulelor active.

Viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația particulelor active, putem formula pentru desfășurarea reacției în coordonate adimensionale:

$$\theta=\eta \qquad (VI-48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, viteza reacției în lanț ramificat indirect, după instalarea stării staționare pentru particulele active poate fi descrisă prin relația :

$$\theta = \frac{\exp[(1-\chi)\tau]-1}{(1-\chi)} \qquad (VI-49)$$

Ținînd seama de expresia cinetică a vitezei reacției în lanț, $W = V_1 n_{st}$, observăm că semnificația vitezei adimensionale, θ, este dată de relația :

$$\theta = \frac{g}{V_1 W_0} W \qquad (VI-49\,b)$$

Reamintind că factorul $\chi = \frac{bg}{fh}$ reprezintă raportul dintre produsul frecvențelor de consum ale particulelor active și ale produsului intermediar și produsul frecvențelor respective pentru reacțiile de formare, putem discuta în continuare cîteva cazuri caracteristice ale reacțiilor în lanț cu ramificare indirectă.

1. $hf > bg$, respectiv $\chi < 1$, adică viteza de acumulare a produsului intermediar este mai mare decît viteza sa de consum. Conform expresiilor (VI−46 *a*) și (VI−49) cresc în acest caz neîntrerupt atît viteza de reacție, cît și concentrația produsului intermediar, pînă la momentul cînd se face simțit consumul substanței inițiale. Este vorba de domeniul nestaționar al reacției în lanț ramificat indirect, caracterizat de o lege exponențială, tip Semenov (VI−46 *a*).

Observăm că semnificația factorului de ramificare, φ, devine cu mult mai complexă decît în cazul reacțiilor în lanț ramificat direct, fiind dată de expresia :

$$\varphi = 1 - \chi$$

respectiv :

$$\varphi = \frac{hf - bg}{hf}$$

adică φ este o funcție complexă, care ține seama atît de procesele de formare prin ramificare indirectă și de întrerupere ale particulelor active, cît și de procesele de formare și consum ale produsului intermediar.

2. $hf < bg$, respectiv $\chi > 1$. În acest caz predomină procesul de consum al produsului intermediar, a cărui concentrație crește la începutul reacției conform relației :

$$\xi = \frac{1-\exp[-(\chi-1)\tau]}{(\chi-1)} \qquad (VI-50)$$

tinzînd către o valoare constantă la timpuri mai mari de reacție, dată de expresia :

$$\xi_{st} = \frac{1}{(\chi-1)} \qquad (VI-51)$$

Corespunzător crește la început și viteza de reacție

$$\theta = \frac{\chi - \exp[-(\chi-1)\tau]}{(\chi-1)} \qquad (VI-50\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

tinzînd apoi către valoarea ei staționară :

$$\theta_{st} = \frac{\chi - 1}{\chi} \qquad (VI-51\ a)$$

Expresiile deduse rămîn valabile pînă ce se face simțită scăderea concentrației reactantului datorită desfășurării procesului chimic.

Variația concentrației produsului intermediar responsabil de ramificarea indirectă și a vitezei de reacție în coordonate adimensionale este redată în figura VI−13.

Faptul că în diagrama pentru variația vitezei de reacție în funcție de timp, curbele pornesc din origine, se explică prin ipoteza adimisă că concentrația particulelor active se găsește deja în starea cvasistaționară.

În mod analog se pot trata și celelalte tipuri de reacții în lanț ramificat indirect. Astfel, de exemplu, în cazul oxidării lente a hidrocarburilor, cînd viteza de formare a produsului intermediar este dată de relația (VI−44 *b*)

$$\frac{dx}{dt} = fn - b'xn$$

se obțin pentru concentrația produsului intermediar și viteza de reacție următoarele expresii în coordonate adimesionale

$$\zeta = \frac{\exp[(1+\chi')\tau] - 1}{\exp[(1+\chi')\tau] - \chi'} \qquad (VI-52)$$

și :

$$\theta = 1 + \chi' \frac{\exp[(1+\chi')\tau] - 1}{\exp[(1+\chi')\tau] - \chi'} \qquad (VI-52\ a)$$

unde χ' este parametrul adimensional $\chi' = \frac{fh}{b'W_0}$, iar coordonatele adimen-

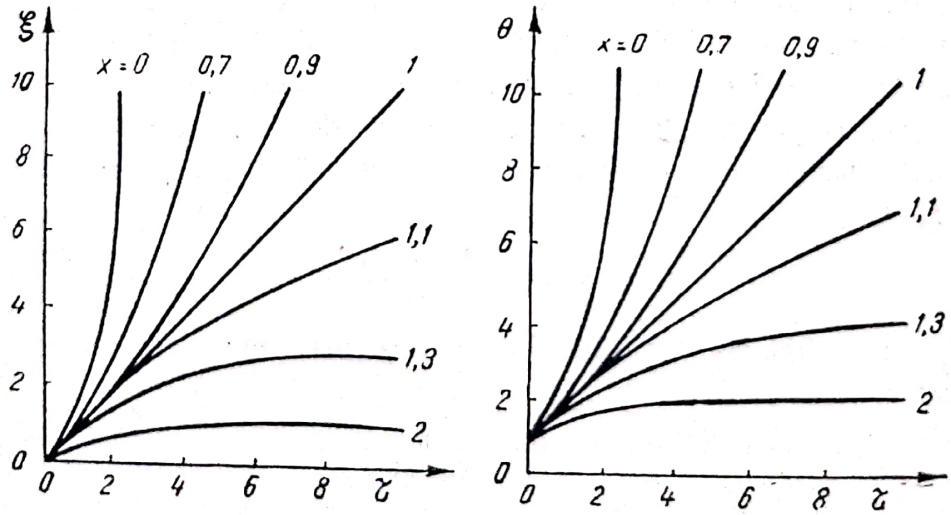


Fig. VI-13. Curbele cinetice adimensionale pentru reacții în lanț ramificat indirect :
ξ− concentrația produsului intermediar responsabil de ramificarea indirectă;
θ − viteza de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

sionale au următoarele semnificații :

$$\zeta = \frac{b'}{f} x ; \qquad \tau = \frac{b' W_0}{g} t ; \qquad \eta_{st} = \frac{g}{W_0} n_{st} \text{ și } \theta = \frac{g}{f W_0} W$$

Dacă se folosește un adaos de substanță intermediară, $\zeta_0 = \frac{b'}{f} x_0$ expresiile cinetice se modifică corespunzător

$$\zeta = \frac{\gamma \exp [(1+\chi')\tau - 1]}{\gamma \exp [(1+\chi')\tau] - \chi'} \qquad (VI-53)$$

unde :

$$\gamma = \frac{1+\chi' \xi_0}{1-\xi_0}$$

și :

$$\theta = 1 + \chi' \zeta \qquad (VI-53\,a)$$

Din aceste expresii rezultă că viteza de reacție se modifică la începutul reacției în lanț ramificat indirect, pornind de la valoarea :

$$\theta_0 = 1 + \chi' \zeta_0 \qquad (VI-54\,a)$$

tinzînd către o valoare staționară, pentru timpi de reacție suficient de mari :

$$\theta_{st} = 1 + \chi' \qquad (VI-54)$$

Variația concentrației produsului intermediar și a vitezei de reacție pentru diferite mărimi ale adaosului de produs intermediar, în cazul particular cînd $\chi' = 10$, este redată în figura VI–14, din care rezultă că pentru adaosuri x_0 mai mici decît $\frac{f}{b'}$ (adică $\zeta_0 < 1$) concentrația produsului va crește pînă ce atinge valoarea $\zeta_0 = 1$, în timp ce în cazul invers (adică $\zeta_0 > 1$), concentrația va scade către aceeași valoare $\zeta_0 = 1$. Prin urmare există în cazul reacțiilor în lanț ramificat indirect un adaos optim de produs intermediar, $x_0 = \frac{f}{b'}$, cînd viteza de reacție este de la început staționară, înlăturîndu-se prin aceasta perioada de inducție a reacției.

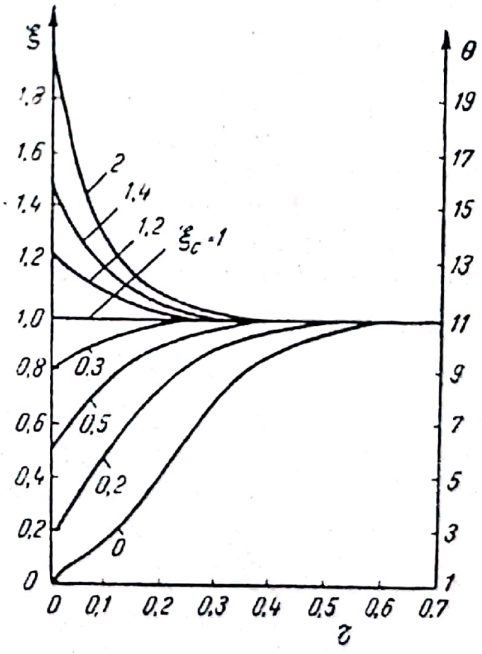


Fig. VI-14. Influența adaosului de produs intermediar, responsabil de ramificarea indirectă asupra procesului în lanț ramificat indirect.

Dacă se ține seama și de consumul reactanților, după atingerea condițiilor staționare, atît concentrația produsului intermediar, cît și viteza de reacție se vor micșora în condiții statice din nou treptat, pînă la stingerea reacției în lanț ramificat indirect.

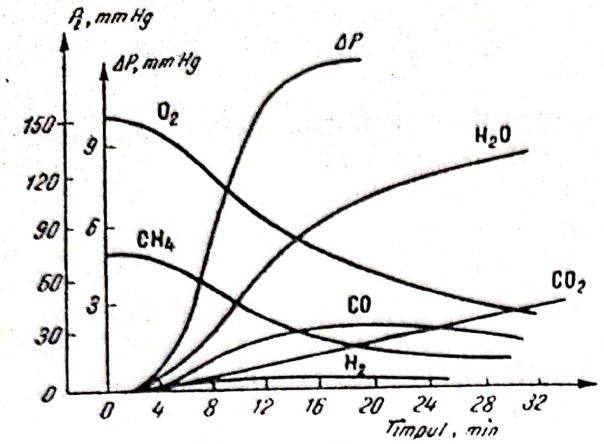


Fig. VI-15. Oxidarea metanului în amestec CH_4+2O_2 la 472 °C și 235 mmHg. (Variația presiunii parțiale a participanților la reacție).

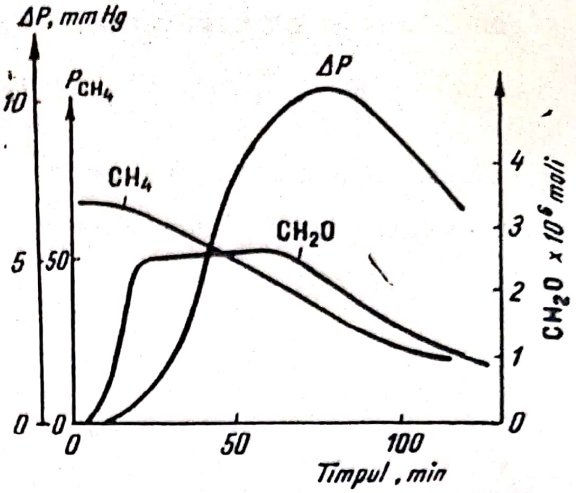


Fig. VI-16. Oxidarea metanului în amestec CH_4+2O_2 la 423 °C și 235 mm Hg.

O verificare experimentală a teoriei lui Enikolopian a reacțiilor în lanț ramificat indirect, îl constituie studiul reacției de oxidare a metanului, efectuat de Nalbandian, Enikolopian și colaboratori [34].

După primele publicații din 1902 ale lui Bone și colaboratori [35] au fost efectuate numeroase studii despre oxidarea metanului dintre care subliniem, în primul rînd, lucrările școlilor lui Semenov, Norrisch și Luquin. În toate aceste lucrări s-a subliniat rolul deosebit care revine formaldehidei, stabilindu-se că adaosul de formaldehidă determină reducerea, sau chiar eliminarea perioadei de inducție, observată în cazul oxidării metanului.

Lucrînd cu sau fără oxizi de azot (NO_2 sau NO) ca inițiator, Nalbandian, Enikolopian și colaboratorii [34] observă o remarcabilă perioadă de inducție în cazul oxidării metanului în condiții dinamice. Curbele cinetice tipice obținute de autorii amintiți pentru cazul oxidării metanului cu oxigen, în absență de inițiatori sînt prezentate în fig. VI−15 și fig. VI−16.

Rolul formaldehidei în procesul de oxidare a metanului este susținut de curbele cinetice reprezentate în fig. VI−17, obținute la studiul influenței

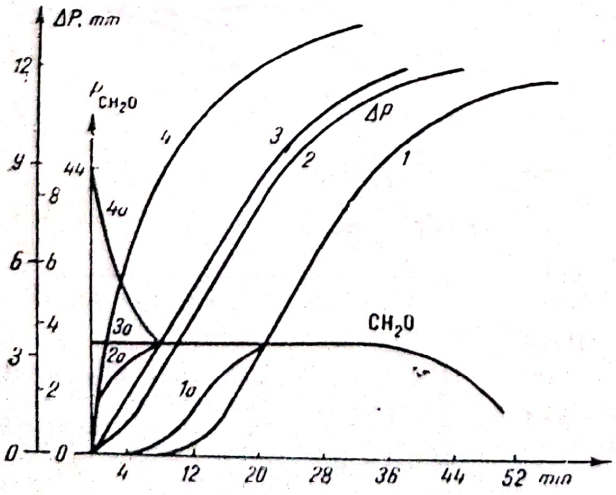


Fig. VI-17. Influența adaosului de formaldehidă asupra oxidării metanului în amestec CH_4+2O_2 la 423 °C și 235 mm Hg; (1,1a) fără adaos de CH_2O; adaosul de CH_2O egal cu 0,5 din concentrația staționară (2,2 a); cu concentrația staționară (0,17%) — (3,3 a) — și de 12,6 ori concentrația staționară (4,4 a).

adaosurilor de formaldehidă. Cu toate că formarea apei oxigenate decurge asemănător formaldehidei, indicînd, de asemenea, caracterul de produs intermediar, un adaos de H_2O_2 la amestecul inițial de reacție conduce doar la un neînsemnat efect de accelerare, fără ca să dispară în întregime perioada de inducție.

După cum se observă, curbele cinetice obținute sînt similare cu curbele teoretice prezise de teoria lui Enikolopian a reacțiilor în lanț ramificat indirect (Fig. VI-13).

Bazat pe rezultatele obținute, cît și pe studiile RES efectuate pentru detectarea particulelor active (atomi și radicali liberi), Semenov și colaboratorii [36] formulează următorul mecanism de reacție pentru oxidarea lentă a metanului

(O)	$CH_4 + O_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + H\dot{O}_2$	inițierea lanțului
(I)	$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$	propagarea lanțului
(II)	$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow H_2O + \dot{C}H_3$	propagarea lanțului
(II′)	$\dot{O}H + CH_2O \rightarrow H_2O + H\dot{C}O$	degenerarea lanțului simplu
(III)	$CH_2O + O_2 \rightarrow H\dot{C}O + H\dot{O}_2$	ramificarea indirectă
(IV)	$H\dot{C}O + O_2 \rightarrow CO + H\dot{O}_2$	continuarea degenerată a lanțului simplu și ramificat indirect. (VI−55)
(V)	$H\dot{O}_2 + CH_4 \rightarrow H_2O_2 + \dot{C}H_3$	continuarea degenerată a lanțului simplu și ramificat indirect.
(V′)	$H\dot{O}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O$	continuarea degenerată a lanțului simplu și ramificat indirect.
(VI)	$\dot{O}H \rightarrow$ perete	întreruperea lanțului

Folosind metoda stadiilor parțial staționare, autorii deduc legile cinetice pentru acumularea concentrației maxime de formaldehidă,

$$[CH_2O]_{max} = \left(\frac{k_2 k_5}{k_2' k_5'}\right)^{1/2} [CH_4] \qquad (VI-55\,a)$$

viteza de reacție maximă

$$\left[-\frac{d\,[CH_4]}{dt}\right]_{max} = \frac{2k_2k_3}{k_6}\left(\frac{k_2k_5}{k_2' k_5'}\right)^{1/2} [CH_4]^2\,[O_2] \qquad (VI-55\,b)$$

și factorul de ramificare

$$\varphi = \frac{2\,k_2\,k_3}{k_6}\,[CH_4]\;[O_2] \qquad (VI-55\,c)$$

În baza rezultatelor experimentale, autorii găsesc ordinul de reacție în raport cu CH_4 egal cu $\alpha = 1{,}62$, în raport cu O_2, $\beta = 0{,}96$ și o energie de activare globală dedusă din curbele cinetice de consum al reactanților, respectiv de acumulare a produșilor egală cu 43 ± 1 kcal/mol față de 44−46 kcal/mol estimată din energiile proceselor individuale și

$$[CH_2O]_{max} = \exp.\,(-8\,500/RT)\,[CH_4]$$

În ultimul timp au fost aduse noi dovezi pentru caracterul de lanț ramificat indirect al reacției de oxidare lentă a metanului, dintre care amintim, în primul rînd, observarea fenomenului de flacără rece, atît în condiții statice [37, 38] cît și condiții dinamice [39].

Ca un al doilea exemplu de reacție în lanț ramificat indirect care prezintă o serie de particularități, putem cita procesul de cracare a metanului. Cu toate

Scanned with OKEN Scanner

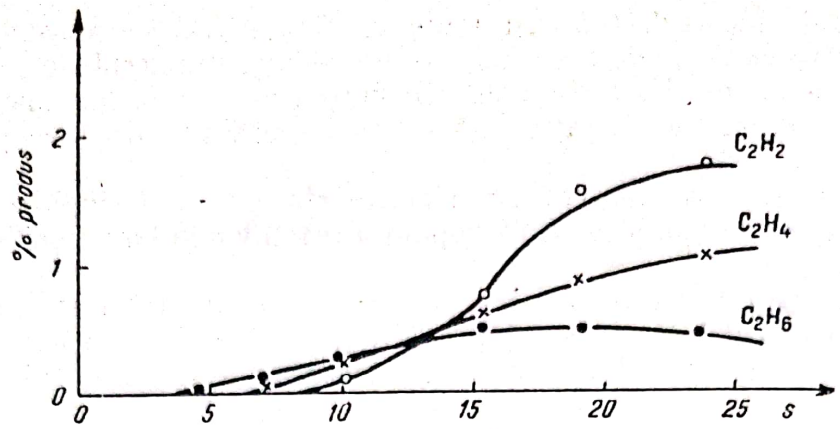


Fig. VI-18. Cracarea metanului în condiții dinamice la 1 050 °C și presiunea atmosferică. Variația concentrației produșilor C_2.

că există tot atît de numeroase studii cinetice despre descompunerea termică a metanului ca și despre oxidarea lui lentă, caracterul de reacție în lanț ramificat indirect, în care etanul joacă rolul de agent de ramificare a fost subliniat abia în lucrările mai noi ale lui Germain și Sueur [40] și Schneider [41]. Totuși cracarea metanului prezintă și particularități specifice, și, în primul rînd, absența fenomenelor limită.

Studiind cracarea metanului la temperaturi de 1 000—1 100 °C Germain și Sueur găsesc că etanul exercită o puternică influență acceleratoare, reducîndu-se substanțial perioada de inducție observată. Analiza cromatografică a produșilor de reacție indică că la temperaturi sub 1 2000 °C etanul este produsul intermediar primar, etilena și acetilena formîndu-se în ordine abia ulterior, după cum se observă din figura VI-18 [41].

Influența acceleratoare a adaosului de etan asupra vitezei de reacție (exprimată prin cantitatea procentuală de hidrogen format) și asupra variației concentrației etanului rezultă din figura VI-19 și VI-20 [41].

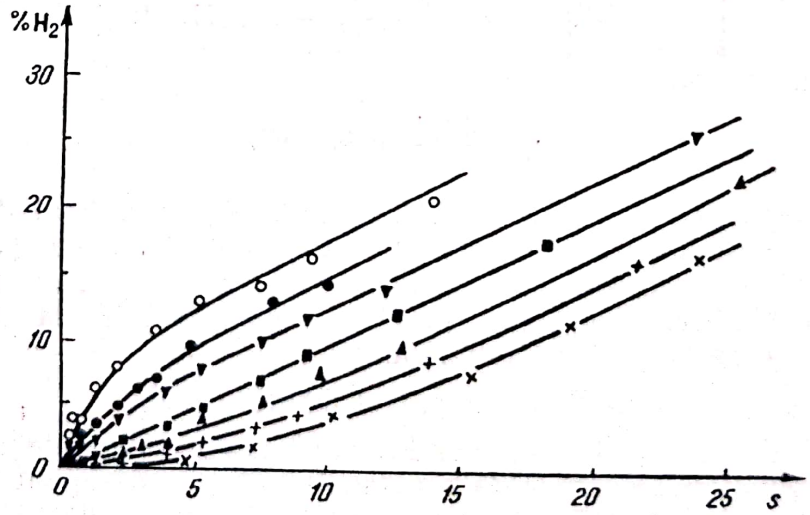


Fig. VI-19. Cracarea metanului în condiții dinamice la diferite adaosuri de etan. Adaosul de etan :

× — fără; + — 0,09; ▲ — 0,21; ■ — 0,45; ▼ — 1,02; ● — 1,45 și O — 4,56%

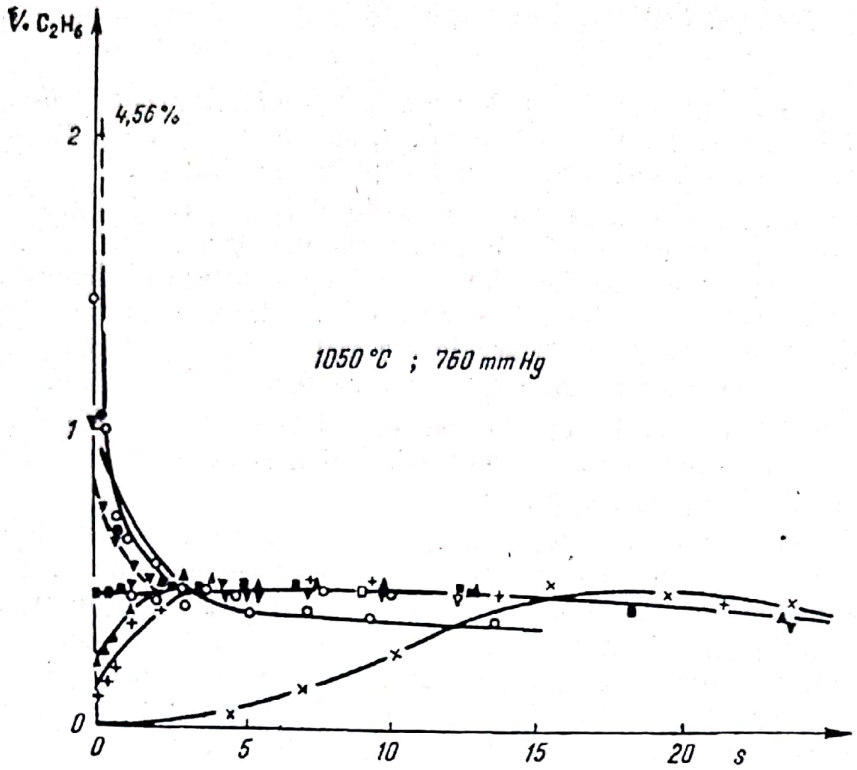


Fig. VI-20. Cracarea metanului cu adaos de etan în condiții dinamice. Curbele de variație a concentrației etanului la diferite adaosuri inițiale.

Toate aceste observații confirmă că etanul joacă rolul de produs intermediar cu acțiune de ramificare indirectă în cazul cracării metanului la temperaturi mai joase, ceea ce nu pare surprinzător dacă se compară energiile de rupere a legăturilor respective la metan și etan [42]

$$D_{CH_3-H}=101 \text{ kcal/mol} \quad \text{și} \quad D_{CH_3-CH_3}=83 \text{ kcal/mol} \qquad (VI-56)$$

Ținînd seama că reacția de inițiere a metanului prezintă un caracter omogeno-eterogen [43], se poate formula următorul mecanism de reacție în lanț ramificat indirect pentru descompunerea termică a metanului la temperaturi sub 1 250 °C :

(O)	$CH_4 \rightsquigarrow \dot{C}H_3+\dot{H}$	inițierea lanțului în volum sau la perete.
(I)	$\dot{H}+CH_4 \rightarrow H_2+\dot{C}H_3$	propagarea lanțului
(II)	$\dot{C}H_3+CH_4 \rightarrow C_2H_6+\dot{H}$	
(III)	$\dot{H}+C_2H_6 \rightarrow H_2+\dot{C}_2H_5$	degenerarea lanțului și continuarea lanțului degenerat
(III')	$\dot{C}H_3+C_2H_6 \rightarrow CH_4+\dot{C}_2H_5$	
(IV)	$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_4+\dot{H}$	
(V)	$\dot{C}_2H_6+M \rightarrow {}_2\dot{C}H_3+M$	ramificare indirectă
(VI)	$\dot{H} \rightarrow$ perete	întreruperea lanțului
(VI')	$\dot{C}H_3 \rightarrow$ perete	

(VI – 57)

La temperaturi mai ridicate, în schimb procesul de cracare a metanului prezintă mai degrabă un caracter radicalic [41].

VI.3. TEORIA ARDERII

În discuțiile purtate pînă acum, am neglijat faptul că reacțiile de ardere care decurg prin mecanismul unui lanț ramificat, sînt totodată și reacții puternic exoterme, în timpul cărora se degajă o mare cantitate de căldură.

Van't Hoff a sugerat încă la sfîrșitul secolului trecut, că, în cazul unor reacții puternic exoterme, viteza de eliminare a căldurii din sistemul reactant spre mediul înconjurător poate să devină mai mică decît viteza de degajare a căldurii în timpul procesului de ardere. Datorită acestui fapt se poate mări temperatura sistemului, conducînd la o accelerare puternică a reacției, care se poate termina cu autoaprinderea sau explozia amestecului de reacție.

Ideea exploziei termice l-a condus pe Nernst la formularea unei prime teorii a arderii, care, ulterior, a fost dezvoltată mai ales de Semenov, Lewis și von Elbe, Todes și Frank-Kemenetzky.

În toate procesele de ardere, indiferent de mecanismul lor chimic, un rol hotărîtor îl joacă fenomenele critice și cele de propagare a zonei de reacție. Aceste fenomene sînt foarte sensibile la cele mai mici modificări, atît în sistemul de reacție, cît și în mediul înconjurător. Experimental s-a constatat că cel mai mult influențează temperatura, ceea ce se explică prin dependența Arrhenius a vitezei de reacție. Propagarea zonei de reacție se datorește consumului rapid al reactanților în flacără, astfel că în sistemele închise flacăra va prezenta un caracter fluctuant.

Multă vreme „temperatura de aprindere" a fost considerată o caracteristică fizică a amestecului combustibil, iar această concepție greșită se mai menține și în prezent, mai ales în diferite regulamente de protecția muncii. Ori, fenomenul critic de autoaprindere nu este legat de o anumită proprietate a combustibilului, ci de natura procesului chimic și de condițiile echilibrului termic între sistemul reactant și mediul înconjurător, astfel că nu are nici un sens să se vorbească de o anumită „temperatură de aprindere" a combustibilului, se poate cel mult considera o temperatură critică sub care fenomenul de aprindere nu mai poate apărea, indiferent de condițiile de reacție și compoziția amestecului de ardere, dar cu condiția ca această temperatură să nu fie atinsă datorită exotermicității reacției.

În consecință pentru aprecierea posibilității de aprindere într-un amestec de reacție, trebuie urmărit în primul rînd bilanțul termic între fluxul de degajare a căldurii în timpul reacției și fluxul de eliminare a căldurii spre mediul înconjurător.

Teoria matematică a arderii se prezintă destul de complicată și face apel la relațiile cineticii chimice și la ecuațiile diferențiale ale transmisiei căldurii și difuziei [44]. *Premiza de bază pe care se sprijină întreaga teorie a arderii, presupune că viteza de ardere depinde în măsură mult mai mare de temperatură, decît de toți ceilalți parametri care ar putea influența procesul de ardere.*

Presupunînd că efectul caloric al reacției omogene în fază gazoasă este q, iar viteza de reacție W, fluxul de căldură degajată în timpul procesului exoterm de ardere va fi dat de expresia:

$$\Phi_+ = qW \qquad (VI-58)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde pentru dependența de temperatură a vitezei de reacție se admite valabilitatea legii lui Arrhenius:

$$W=A \exp(-E/RT)p^n \qquad (VI-59)$$

p fiind presiunea amestecului de reacție, cu care concentrația reactanților este proporțională și n ordinul global de reacție.

Cu aceasta fluxul căldurii degajate de reacția exotermă devine egal cu:

$$\Phi_+=qA \exp(-E/RT)\, p^n \qquad (VI-60)$$

Fluxul de eliminare a căldurii spre mediul înconjurător poate fi exprimat în funcție de coeficientul de transmisie a căldurii, α:

$$\Phi_-=\alpha\frac{S}{V}(T-T_0) \qquad (VI-61)$$

unde S și V reprezintă respectiv suprafața și volumul reactorului, T_0 temperatura la peretele reactorului (a mediului înconjurător) și T, temperatura zonei de reacție.

Frank-Kamenetzky, care a formulat și o teorie mai exactă a arderii, presupune o distribuție neuniformă a temperaturii în zona de ardere. În acest caz, rezolvarea matematică devine foarte dificilă, impunînd o serie de simplificări, astfel că în cele din urmă se ajunge, după cum se va arăta mai jos, la o expresie similară cu cea prezentată mai sus pentru fluxul căldurii eliminate.

Relația se modifică în cazul reacției în sistem dinamic, cînd pe lîngă căldura eliminată prin transmisie, trebuie considerată și căldura eliminată prin antrenare de către produșii de reacție, care părăsesc zona de ardere cu viteza ω, astfel că vom avea:

$$\Phi_-=\alpha\frac{S}{V}(T-T_0)+\omega\Sigma\bar{C}_{pi}(T-T_0)R_i \qquad (VI-61\,a)$$

unde $\bar{C}_{pi}$ este căldura molară medie a componentului R_i din amestecul ce părăsește zona de ardere.

Din relațiile formulate rezultă că fluxul de degajare a căldurii crește exponențial, în timp ce cel de eliminare a căldurii se mărește doar linear cu creșterea temperaturii, obținîndu-se pentru reacția în condiții statice imaginea din figura VI-21.

În figura VI-21 s-au prezentat trei cazuri diferite pentru reacția în condițiile statice, presiunea amestecului crescînd în ordinea $p_1 \rightarrow p_3$.

a. La presiunea p_1, viteza de eliminare a căldurii depășește viteza de degajare în timpul reacției, instalîndu-se datorită acestui fapt un regim staționar de reacție, caracterizat de o temperatură constantă de reacție $T=T_1$, cînd cele două fluxuri de căldură devin egale între ele:

$$\Phi_+(T_1)=\Phi_-(T_1) \qquad (VI-62)$$

Pentru a se realiza aprinderea amestecului în aceste condiții, el trebuie încălzit pînă la temperatura T_a.

b. În cazul reacției la presiunea p_2, viteza de degajare a căldurii de reacție devine mai mare decît viteza de eliminare. La temperatura T_2 cele două fluxuri de căldură sînt egale, dar cum în continuare fluxul de degajare a căldurii în

Scanned with OKEN Scanner

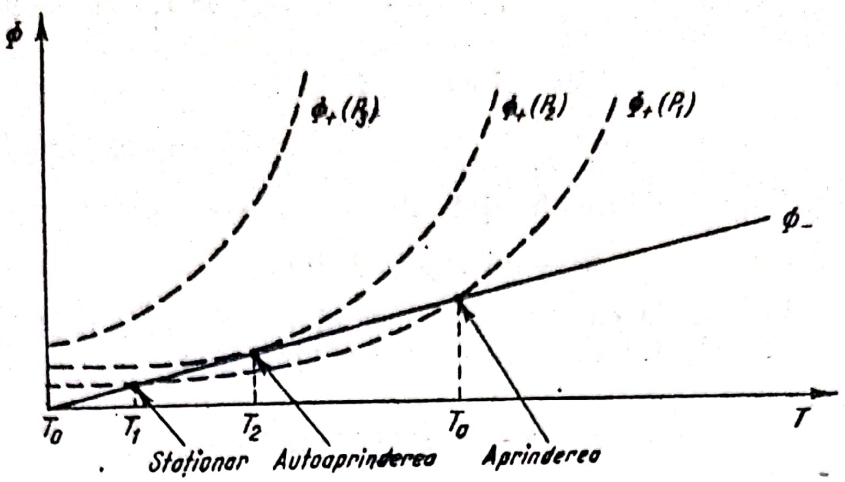


Fig. VI-21. Fluxurile de căldură la procesele de ardere în sistem static.

reacție crește mai rapid, temperatura T_2 va fi depășită, astfel că ea prezintă „temperatura de autoaprindere" a amestecului de ardere în condițiile respective. Observăm că egalitatea fluxurilor calorice este caracterizată de data aceasta și prin tangența între cele două curbe ale fluxurilor Φ_+ și Φ_-. Ținînd seama că începînd cu presiunea p_2 devine posibilă autoaprinderea, p_2 este numită „presiunea minimă de explozie".

Pornind de la condițiile de egalitate a fluxurilor:

$$\Phi_+ (T_2) = \Phi_-' (T_2)$$

și a derivatelor în punctul de tangență:

$$\left(\frac{d\Phi_+}{dT}\right)_{T_2} = \left(\frac{d\Phi_-}{dT}\right)_{T_2} \qquad (VI-63)$$

putem formula:

$$qW_{(T_2)} = \alpha \frac{S}{V} (T_2 - T_0) \qquad (VI-63\,a)$$

și respectiv:

$$q\left(\frac{dW}{dT}\right)_{T_2} = \alpha \frac{S}{V}$$

admițînd că se poate neglija dependența de temperatură a căldurii de reacție și a coeficientului de transmisie a căldurii.

Combinînd ultimile două relații se obține:

$$W_{(T_2)} = (T_2 - T_0)\left(\frac{dW}{dT}\right)_{T_2} \qquad (VI-64)$$

Ținînd seama că:

$$W_{(T_2)} = A \exp(-E/RT_2) p^n$$

și :

$$\left(\frac{dW}{dT}\right)_{T_2} = \frac{E}{RT_2^2} A \exp\left(-E \mid RT_2\right) p^n$$

se găsește în final :

$$T_2^2 - \frac{E}{R} T_2 + \frac{E}{R} T_0 = 0$$

de unde se poate deduce temperatura de autoaprindere a amestecului gazos în condițiile de reacție respective. Ea este dată de rădăcina inferioară a ecuației de ordinul II deduse :

$$T_2 = \frac{E}{2R}\left(1 - \left[1 - \frac{4RT_0}{E}\right]^{1/2}\right) \qquad (VI-65)$$

Întrucît la majoritatea reacțiilor de ardere $E > 20\,000$ cal/mol și $T_0 < 1\,000$ °K, se poate dezvolta radicalul în serie, obținîndu-se în final expresia :

$$T_2 = T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \qquad (VI-65\,a)$$

care ne permite să evaluăm temperatura de autoaprindere în condiții statice de reacție.

Mărimea $\theta = T_2 - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}$ caracterizează „domeniul de preîncălzire" pînă la autoaprinderea amestecului combustibil și ținînd seama de valorile normale pentru E și T_0, se observă că în general $\theta < 100°$.

Se poate demonstra că pentru această creștere θ a temperaturii, viteza de reacție va crește de e ori.

Într-adevăr avem :

$$\exp\left(-E/RT_2\right) = \exp\left[-\frac{E}{RT_0\left(1+\frac{RT_0}{E}\right)}\right] \cong \exp\left[-\frac{E}{RT_0}\left(1-\frac{RT_0}{E}\right)\right] = e \cdot \exp\left(-E/RT_0\right)$$

$$(VI-66)$$

adică :

$$W_{T_2} \cong e \cdot W_{T_0} \qquad (VI-66\,a)$$

Pornind de la expresia (VI−63 a) putem evalua și presiunea minimă de aprindere p_2.

Vom avea :

$$W_{T_2} = (T_2 - T_0)\frac{aS}{qV}$$

respectiv, ținînd seama de relațiile (VI−59) ; (VI−65 a) și (VI−66) se poate formula :

$$\frac{aS}{qV}\frac{RT_0^2}{E} = Ae \cdot \exp\left(-E/RT_0\right) p_2^n$$

Scanned with OKEN Scanner

pe unde rezultă :

$$\frac{p_2^n}{T_0^2} = \frac{1}{Ae}\frac{\alpha SR}{qVE}\exp\,(E/RT_0) \qquad (VI-67)$$

respectiv :

$$\ln\frac{p_2^n}{T_0^2} = \frac{B}{T_0} + c \qquad (VI-67\,a)$$

unde :

$$B = \frac{E}{R} \quad \text{și} \quad c = \ln\frac{1}{Ae}\frac{\alpha SR}{qVE}$$

care ne arată că presiunea minimă de autoaprindere în sistem static crește cu creșterea energiei globale de activare și scade cu exotermicitatea reacției, influența energiei globale de activare fiind totuși cea hotărîtoare.

c. În cazul presiunii mai ridicate p_3, fluxul de degajare a căldurii, Φ_+, rămîne întotdeauna mai mare decît fluxul de eliminare a căldurii, Φ_-, astfel că în aceste condiții autoaprinderea apare instantaneu.

În sistem dinamic se poate stabiliza flacăra prin creșterea debitului amestecului de combustie, mărindu-se prin aceasta fluxul de eliminare a căldurii prin antrenare cu produșii de reacție, pînă ce acesta devine egal cu viteza de degajare a căldurii prin reacție.

În funcție de mărimea debitului, flăcările staționare pot avea un caracter laminar sau turbulent, prezentînd o anumită formă și răspîndire în spațiu și avînd în general un caracter adiabatic.

În figurile VI-22 la VI-24 se prezintă răspîndirea și forma unor flăcări caracteristice, cît și variația temperaturii și a consumului de reactanți de-a lungul unei flăcări staționare.

Teoria generală a arderii dezvoltată în lucrările lui Frank-Kamenetzky [44] se referă atît la variația temperaturii, cît și la răspîndirea în spațiu a flăcării. Conform acestei teorii conductibilitatea termică a amestecului de ardere are un caracter nestaționar față de mediul înconjurător, datorită deplasării necontenite a sursei de căldură, astfel că se poate formula următoarea lege generală a arderii :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_i c_i H_i\right) = -\operatorname{div}\Phi + q' \qquad (VI-68)$$

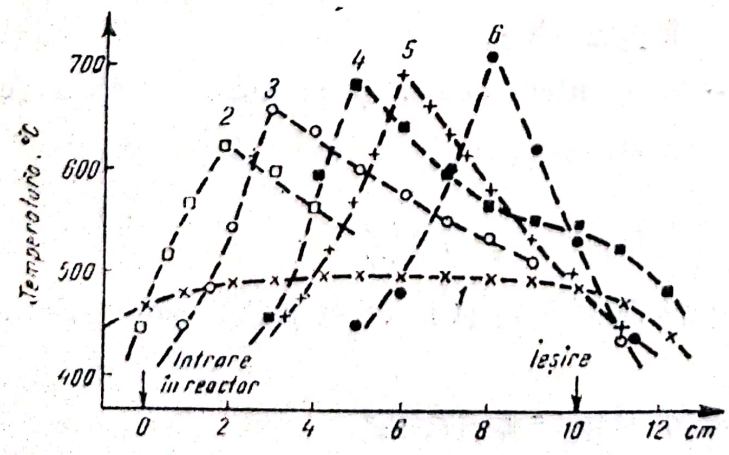


Fig. VI-22. Răspîndirea flăcării reci staționare a metanului în funcție de debitul amestecului de reacție CH_4 : aer = 1 : 2 (31 d)
Inițiator 3% HNO_3 ; $T_0 = 500$ °C.
1 — distribuția inițială a temperaturii; debitul amestecului : 2 — 900; 3 — 1 200; 4 — 1 500; 5 — 1 800; 6 — 2 100 cm³/min.

Scanned with OKEN Scanner

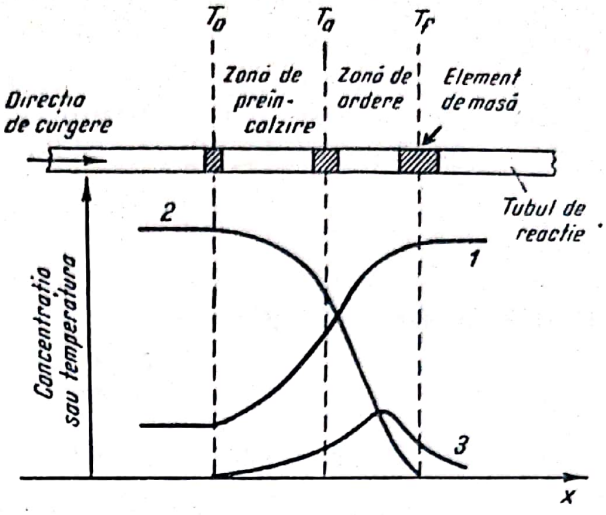


Fig. VI-23. Structura unei flăcări staționare :
1 — variația temperaturii (T_0 — temperatura inițială, T_a — autoaprindere, T_f — temperatura finală a amestecului de ardere); 2 — variația concentrației reactanților; 3 — produsul intermediar (x — coordonata de-a lungul flăcării).

În această relație termenul $\frac{\partial}{\partial t}(\sum_i c_i H_i)$ se referă la variația conținutului caloric al sistemului reactant de compoziție variabilă în timpul arderii, c_i fiind concentrația și H_i entalpia componentului i din amestecul reactant, Φ prezintă fluxul caloric al acestuia și q' densitatea sursei de căldură, constituită de reacția de ardere a cărei viteză crește exponențial cu temperatura în conformitate cu legea lui Arrhenius

$$q' = q\,A \exp.\,(-E/RT) \qquad (VI-69)$$

q fiind efectul caloric, și E, energia de activare a procesului de ardere.

Ipotezele de bază ale teoriei admit, după cum s-a mai subliniat, că efectul termic al reacției este mare și că viteza de ardere depinde în primul rînd de temperatură.

Datorită acestui fapt poate fi neglijată conductibilitatea termică difuzională, astfel că fluxul caloric va fi dat de expresia :

$$\Phi = -\lambda \operatorname{grad} T + \sum_i \rho_i H_i \qquad (VI-69)$$

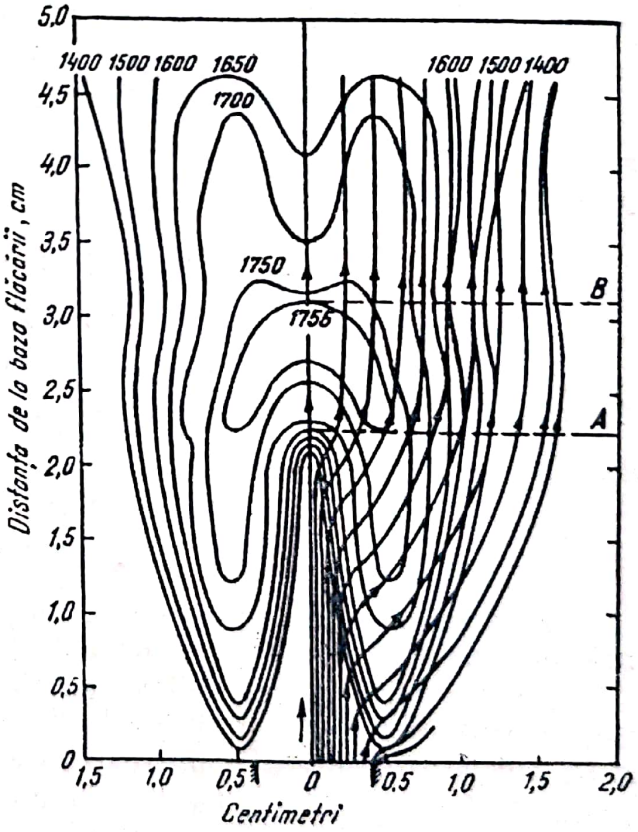


Fig. VI-24. Distribuția temperaturii și liniile de curgere într-o flacără caldă staționară.

unde λ prezintă coeficientul de conductibilitate termică, iar j se referă la cantitatea (concentrația) substanțelor din fluxul caloric.

Notînd viteza fluxului caloric cu v și cu $\overline{C}_p$, capacitatea calorică medie a amestecului de combustie la presiunea constantă, $\bar{\rho}$ fiind densitatea acestuia, ambele mărimi considerate constante, se poate formula:

$$\sum_i j_i H_i = \bar{c}_p \bar{\rho} VT \qquad \text{(VI-70)}$$

În funcție de aceleași mărimi se poate exprima, de asemenea, și primul termen al relației (VI-68).

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_i c_i H_i\right) = \bar{C}_p \bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} \qquad \text{(VI-71)}$$

Înlocuind în legea generală a teoriei arderii, se obține:

$$\bar{C}_p \bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T - \bar{C}_p \bar{\rho} v T) + qA \exp(-E/RT) \qquad \text{(VI-68 a)}$$

Rezolvarea acestei relații prezintă mari dificultăți, deoarece face apel prin viteza fluxului caloric, v, la ecuațiile diferențiale ale gazodinamicii. Dacă însă ne referim la două aspecte particulare ale fenomenului de ardere, și anume la autoaprinderea și la răspîndirea flăcării laminare staționare, adică la cele două fenomene caracterizate prin staționaritatea fluxului caloric, atunci expresia (VI-68 a) poate fi simplificată după cum urmează:

$$\bar{C}_p \bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + qA \exp(-E/RT) \qquad \text{(VI-72)}$$

sau neglijînd dependența coeficientului de conductibilitate termică de temperatură, se obține:

$$\bar{C}_p \bar{\rho} \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{\lambda} \Delta T + qA \exp(-E/RT) \qquad \text{(VI-73)}$$

care reprezintă ecuația de bază a teoriei arderii în condiții staționare.

Condiția de autoaprindere este caracterizată de o anumită „temperatură de aprindere" pentru condițiile de reacție date, astfel că vom avea în acest caz $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{T_2} = 0$ și respectiv:

$$\Delta T = -\frac{q}{\lambda} A \exp(-E/RT) \qquad \text{(VI-74)}$$

care ne permite să evaluăm ca și în cazul precedent al teoriei simple a arderii, mărimile specifice fenomenului de autoaprindere.

Pentru a caracteriza răspîndirea flăcării staționare, este convenabil să alegem sistemul de coordonate legat de flacără. În acest caz, frontul fluctuabil al flăcării apare nemișcat, indiferent dacă este vorba de o flacără în sistem static sau dinamic, iar amestecul inițial de ardere se mișcă spre frontul flăcării cu o viteză constantă, ω, (în condiții statice în realitate flacăra se deplasează cu această viteză, ω). În condițiile de flacără staționară derivata parțială a

Scanned with OKEN Scanner

temperaturii în raport cu timpul devine egală cu zero, astfel că ecuația de bază a teoriei arderii se va prezenta sub forma

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) - \bar{c}_p \bar{q} \omega \frac{dT}{dx} + qA \exp(-E/RT) = 0 \qquad (VI-75\,a)$$

unde x este coordonata de-a lungul direcției de ardere a flăcării și ea crește în direcția vitezei de deplasare, ω. (Dacă interesează răspîndirea în spațiu a flăcării staționare, atunci derivatele vor fi efectuate în raport cu cele trei coordonate x, y, și z).

Admițînd din nou că coeficientul de conductibilitate termică este constant, se poate simplifica, obținîndu-se expresia:

$$\frac{\bar{\lambda}}{\bar{c}_p \bar{\rho}} \frac{d^2T}{dx^2} - \omega \frac{dT}{dx} + \frac{q}{\bar{c}_p \bar{\rho}} A \exp(-E/RT) = 0 \qquad (VI-75\,b)$$

care ne permite să evaluăm variația temperaturii de-a lungul flăcării staționare.

În cazul flăcării staționare se poate admite pentru temperatura maximă T_M, a acesteia, egalitatea dintre fluxurile de degajare din reacție și de eliminare a căldurii din sistem, astfel că aplicînd expresia (VI−65 a) se poate formula:

$$T_M = T_a + \frac{RT_2^2}{E} \qquad (VI-76)$$

unde T_a reprezintă temperatura de autoaprindere a amestecului gazos.

Folosind această expresie, se poate evalua energia de activare globală a reacției de ardere:

$$E = \frac{RT_2^2}{\Delta T_M} \qquad (VI-76\,a)$$

$\Delta T_M = (T_M - T_a)$, reprezentînd diferența între temperatura maximă a flăcării staționare și temperatura de aprindere, admisă adeseori egală cu temperatura reactorului sau cu temperatura inițială a amestecului de combustie.

Presupunînd că în cazul flăcărilor adiabatice, creșterea temperaturii pînă la instalarea temperaturii maxime a flăcării staționare (fig. VI-25) se datorește consumului de reactant în timpul procesului de ardere exoterm, prin care se generează căldură, q, și care este utilizată în întregime pentru încălzirea amestecului reactant, se poate formula:

$$-q\,dx = \bar{c}_p\,dT \qquad (VI-77)$$

unde $\bar{c}_p$ reprezintă capacitatea calorifică medie a întregului amestec de reacție, a cărui compoziție este va-

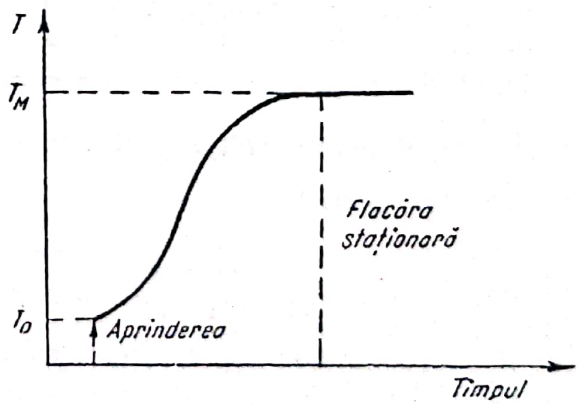


Fig. VI-25. Curba de creștere a temperaturii în cazul formării unei flăcări staționare.

riabilă în timp, iar dx cantitatea de combustibil consumat, dată de ecuația de viteză :

$$-\frac{dx}{dt} = k_0 \exp(-E/RT)x^n \qquad (VI-78)$$

dacă se admite că reacția exotermă care determină creșterea temperaturii flăcării (adiabatice) ascultă de legea lui Arrhenius.

Pornind de la expresia (VI−77), se obține prin integrare, neglijînd variația cu temperatura a efectului caloric al reacției și a capacității calorifice medii :

$$x = \frac{\bar{C}_p}{q}(T_M - T) \qquad (VI-79)$$

unde T_M este temperatura maximă a flăcării staționare și T temperatura variabilă de pe curba de creștere a temperaturii în timpul instalării flăcării după aprindere.

Consumul maxim de substanță inițială a amestecului de ardere în flacăra staționară va fi dat de expresia :

$$X_M = \frac{\bar{c}_p}{\bar{q}} T_M \qquad (VI-80)$$

Ecuația cinetică a curbelor de creștere a temperaturii se obține atunci înlocuind în relația (VI−78) concentrația x în funcție de T

$$\frac{dT}{dt} = k_0 \left(\frac{\bar{c}_p}{\bar{q}}\right)^{n-1} (T_M - T)^n \exp -(E/RT) \qquad (VI-81)$$

Această ecuație poate fi folosită pentru evaluarea parametrilor cinetici ai procesului de ardere din curbele de creștere a temperaturii, după cum au arătat Schneider și colaboratorii[39 d].

Ținînd seama că ordinul de reacție al procesului de ardere este în mod obișnuit $n \neq 1$ și că termenul $\frac{\bar{c}_p}{\bar{q}}$ depinde de temperatură se obține prin logaritmarea relației (VI−81) :

$$\log \frac{\partial T}{\partial t} = \log \left[\left[k_0 \left(\frac{\bar{c}_p}{q} \right)^{n-1} \right] + n \log (T_M - T) - \frac{E}{2.303\, R} \cdot \frac{1}{T} \right. \qquad (VI-82)$$

Făcînd diferențe între puncte apropiate ale curbei de creștere a temperaturii, astfel încît se poate neglija efectul temperaturii asupra termenului $\frac{\bar{c}_p}{\bar{q}}$ se obține după regrupare :

$$\frac{\Delta \log (dT/dt)}{\Delta \log (T_M - T)} = n - \frac{E}{2.303\, R} \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \log (T_M - T)} \qquad (VI-83)$$

care în coordonatele respective permite evaluarea grafică a ordinului de reacție și a energiei globale de activare a procesului de ardere.

Folosind curbele de înregistrare a creșterii temperaturii la instalarea flăcării reci a metanului (vezi și fig. VI-11) s-a obținut graficul din figura VI-26,

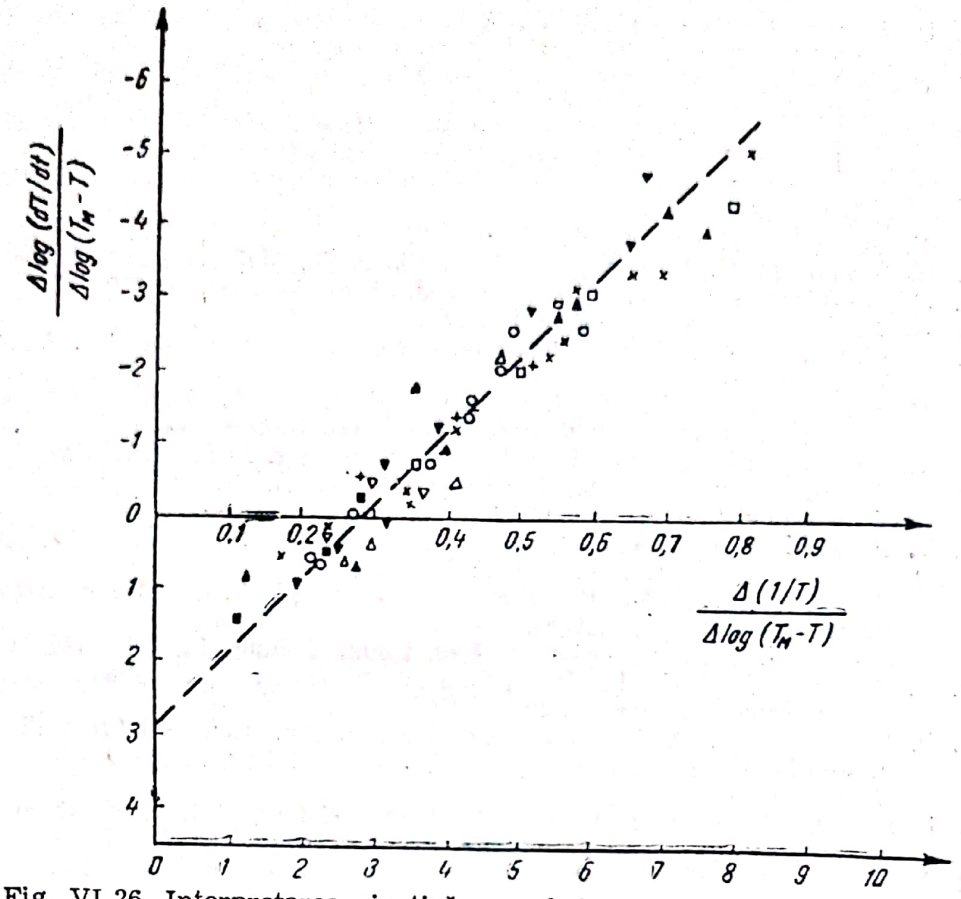


Fig. VI-26. Interpretarea cinetică a curbelor de creştere a temperaturii în timpul instalării flăcării reci staţionare. Amestec CH_4 : aer=1 : 2, sistem dinamic, T_0=500 °C. Debit variabil între 1 200—1 950 cm³/min, conţinut de iniţiator HNO_3, variabil între 3—5%.

care a condus la valorile n=2,65 şi E=46,3 kcal/mol pentru oxidarea metanului în condiţii de flacără rece.

Ţinînd seama că pentru oxidarea lentă a metanului s-au obţinut valori apropiate ale parametrilor cinetici [15], [36], se poate admite că mecanismul de reacţie nu se schimbă în cazul arderii metanului prin flacără rece, confirmîndu-se astfel teoria lui Frank-Kamenetzky a flăcărilor reci la oxidarea hidrocarburilor prin reacţii în lanţ cu ramificare indirectă.

BIBLIOGRAFIE

1. — P. S. Santarovici, Acta Physicochim, URSS, *6*, 65 (1937).
2. — B. Lewis şi G. van Elbe „Gorenie, plamia i vzrîvi v gazah" (Combustion, flames and Explosions of Gases") 2-izd. izd „Mir", Moskva, 1968, p. 35.
3. — L. R. Sochet, „La Cinetique des Reactions en Chaînes", Dunod, Paris, 1971, p. 2.
4. — N. N. Semenov, „Tepnîie reakţii" Goshimtehjzdat, Moskva, 1934.
5. — V. N. Kondratiev, „Chain Reactions" cap-II, în „Comprehensive Chemical Kinetics" vol. II editat de C. H. Bamford şi C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1969, p. 90.
6. — A. B. Nalbandian şi V. V. Voevodsky „Mehanism okislenia i gorenia vodoroda", Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moskva, 1949.

Scanned with OKEN Scanner

7. — C. N. Hinshelwood şi A. T. Williamson "The Reaction between Hidrogen and Oxygen", Oxford University Press, New York, 1934.
8. — V. N. Kondratiev „Kinetika himiceskih gazovih reacktii" Izd Akad. Nauk. SSSR, Moskva (1958), p. 514.
9. — N. N. Semenov „O nekatorîh problemah himiceskoi kinetiki i reaktivanoi sposobnosti", Ed. II Izd. Akad. Nauk, SSSR, Moskva (1958), p. 495.
10. — S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetic" McGraw-Hill, New York (1960), p. 454.
11. — V. N. Kondratiev, op. cit, (5) p. 118.
12. — C. H. Yang şi B. F. Gray, J. Phys. Chem. *73*, 3395 (1969).
13. — D. M. Newitt şi L. S. Thornes, J. Chem. Soc., 1656 (1937).
14. — V. N. Kondratiev, op. cit., (5) p. 154.
15. — V. Ia. Stern „Mehanizm okizlenia uglevodorodov v gazovoi faze" Izd. Akad, SSSR, Moskva (1960).
16. — N. M. Emannuel, E. T. Denisov şi Z. K. Maizus „Tsepnie reakţii Okizlenia uglevodorodov v zhidkoi faze", Izd Nauka, Moskva (1965).
17. — R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A *150*, 36 (1935).
18. — L. V. Karmilova, N. S. Enikolopian, A. B. Nalbandian şi N. N. Semenov Zhur. fiz. Khim *34*, 1176 (1960).
19. — N. V. Fok şi A. B. Nalbandian, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, *86*, 589 (1962).
20. — J. H. Knox, Combust. Flame, *9*, 297 (1965).
21. — L. V. Karmilova, A. B. Nalbandian şi N. N. Semenov, Zhur. fiz. Khim. *32*, 1 193 (1958).
22. — I. Iosif şi I. A. Schneider, Rev. Roum. Chimie, *15*, 1 827 (1970).
23. — G. J. Minkoff şi C. F. H. Tipper "Chemistry of Combustion Reactions" Butterworths, London (1962), p. 210.
24. — D. P. Lazăr şi I. A. Schneider, Rev. Roum. Chimie, *13*, 1285 (1968) ; I. Iosif, O. P. Lazăr şi I. A. Schneider, Intern. J. Chem. Kinetics, *3*, 15 (1971).
25. — I. Iosif, C. Volanschi şi I. A. Schneider, III. Conf. Chimie Fizică, Buc. 1972.
26. — R. N. Pease "Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions" Princeton University Press (1942).
27. — J. K. Koox şi R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. *A. 221*, 151 (1953) ; R. G. W. Norrish, Disc. Faraday. Soc. *10*, 269 (1951).
28. — M. B. Neiman, Acta Physicochium. URSS, 2, 527 (1938).
29. — D. A. Frank-Kamenetsky „Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetiki", ed. II, Izd. Nauka, Moskva (1967), p. 281.
30. — J. A. Grey, J. Chem. Soc., 741 (1953).
31. — N. N. Semenov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *44*, 68 şi 265 (1944).
32. — N. M. Enikolopian, Zhur. fiz. Khim. *30*, 769 (1956) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopian şi A. B. Nalbandian, Ibidem *30*, 798 (1966) şi *31*, 851 (1957).
33. — E. T. Denisov şi N. M. Emanuel, Zhur. fiz. Khim. *31*, 1 266 (1957) vezi şi op. cit. (16).
34. — L. V. Karmilova, N. S. Enikolopian şi A. B. Nalbandian, Zhur. fiz. Khim. *30*, 769 (1956), *31*, 851 (1957) ; *34*, 550 şi 990 (1960) ; *35*, (1 046) 1 435 şi 1 458 (1960) ş.a..
35. — W. A. Bone şi colab. J. Chem. Soc., *81*, 535 (1902) ; *83*, 1 074 (1903), *85*, 693 şi 1 607 (1904) etc.
36. — L. V. Karmilova. N. S. Enikolopian, A. B. Nalbandian şi N. N. Semenov, Zhur. fiz. Khim. *34*, 1176 (1960).
37. — M. Vanpeé, Comp. Rend. *234*, 804 (1956).
38. — M. Luquin şi colab., Bull. Soc. Chim. France (1965) 2 205 ; (1968) 3 581.
39. — I. A. Schneider şi colab., Dokl. Akad. Nauk, SSSR, *180*, 626 (1963), Revue Roum. Chimie, *13*, 671, 867 şi 1 285 (1968) ; *15*, 1827 (1970) ; International J. of Chemical Kinetics, *3*, 15(1971).
40. — I. E. Germain şi R. Sueur, Bull. Soc. Chim. France (1961), 1 008.
41. — I. A. Schneider, Zeitschr. f. phys. Chem. *220*, 199 (1962) şi *223* 234 (1963).
42. — M. Szwarc, Chem. Rev. *47*, 75 (1950).
43. — L. Odochian şi I. A. Schneider, Revue Roum. Chimie, *15*, 1 647 (1970).
44. — D. A. Frank-Kamenetzky, op. cit. (28).
45. — B. Lewis şi G. von Elbe, op. cit. (2), p. 184 ; p. 245.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

VII. CINETICA REACȚIILOR DE POLIMERIZARE ȘI DE DEPOLIMERIZARE

Prin mecanismul lor de reacție, procesele de polimerizare și de depolimerizare sînt reacții în lanț, prezentînd însă anumite particularități specifice, dintre care amintim în primul rînd faptul că în cazul procesului de polimerizare produsul de reacție se formează în etapa de întrerupere a lanțului și că în procesele de propagare crește sau descrește continuu greutatea moleculară a radicalilor, purtători ai lanțului.

VII.1. REACȚIA DE POLIMERIZARE

Experimental s-a constatat că compușii organici nesaturați sînt instabili și suferă ușor reacții de adiție, care conduc la saturarea multiplelor legături. Un caz particular al acestor procese de saturare al legăturilor multiple, îl constituie așa-numitele reacții de polimerizare, în timpul cărora se formează produșii macromoleculari, care se prezintă de obicei sub formă solidă mai mult sau mai puțin solubili în solvenții uzuali.

Studii, mai ales ale soluțiilor de polimeri, au arătat că aceștia sînt amestecuri polidisperse de macromolecule omoloage cu lanțuri de lungime variabilă, respectiv cu grade de polimerizare diferite, avînd de exemplu în cazul polimerilor vinilici, idealizați, o structură lineară cu formula generală :

$$R_1-\left[\begin{array}{cc} \Phi & H \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ H & H \end{array}\right]_n-R_2 \qquad (VII-1)$$

unde R_1 și R_2 pot fi resturi de inițiator, atomi de hidrogen, sau alte grupări chimice, iar Φ este un substituent oarecare (Cl — în cazul policlorurii ; OH — la polialcool ; CH_3OCO — la poliacetat de vinil ; C_6H_5 — la polistiren, CN — la poliacrilnitril etc.).

Aşezarea merilor de-a lungul lanţului poate fi: „cap-cap“ sau „cap-coadă“, ultima configuraţie fiind în general favorizată energetic şi steric. În afară de aceasta în funcţie de poziţia spaţială a substituenţilor în merii învecinaţi de-a lungul lanţului macromolecular, se deosebesc structuri „izotactice,“ atunci cînd substituenţii se găsesc de aceeaşi parte a planului format de lanţul atomilor de carbon, „sindiotactice“, dacă substituenţii se află alternativ de o parte şi de cealaltă parte a planului şi polimeri „atactici“, de structură neregulată.

Cu cît structura polimerilor este mai regulată, cu atîta este mai mare tendinţa lor de cristalizare. Ţinînd seama de lungimea medie mare a lanţului macromolecular, polimerii pot prezenta concomitent domenii cristaline (structuri regulate) şi amorfe (structuri neregulate).

În cazul monomerilor cu mai multe duble legături (de exemplu butadienă şi derivaţii acesteia) sau cu legături triple (derivaţi ai acetilenei) se formează polimeri cu structură ramificată sau tridimensională, solubilitatea acestora reducîndu-se substanţial cu creşterea gradului de împînzire, polimerii tridimensionali fiind practic insolubili.

Proprietăţile fizico-chimice şi mecanice ale polimerilor depind atît de gradul mediu de polimerizare, cît şi de polidispersitate, fiind cu atît mai constante, cu cît polidispersitatea este mai mică.

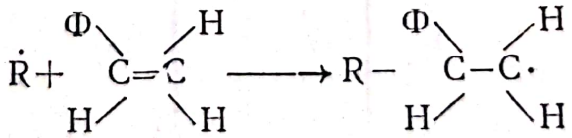
Studiindu-se reacţiile de polimerizare s-a stabilit că aceste procese sînt foarte sensibile, nu numai la iniţiatori, dar şi la inhibitori, prezentînd prin aceasta caracteristicile unor reacţii în lanţ.

De asemenea s-a observat că în sistemul de polimerizare coexistă la orice moment dat al reacţiei numai monomer şi polimer cu greutatea moleculară medie $\overline{M}$ practic constantă, gradul de conversie influenţînd doar raportul polimer/monomer din sistemul de polimerizare. Compuşii intermediari activi (macroradicalii sau macroionii în creştere) constituie doar o cantitate neglijabilă de ordinul $10^{-6}\%$.

În aceasta constă de fapt şi deosebirea esenţială între reacţia de polimerizare şi reacţia de policondensare, la care, după cum s-a mai arătat, monomerii se consumă de la începutul reacţiei, crescînd apoi necontenit greutatea moleculară medie, $\overline{M}$, a polimerului care se formează.

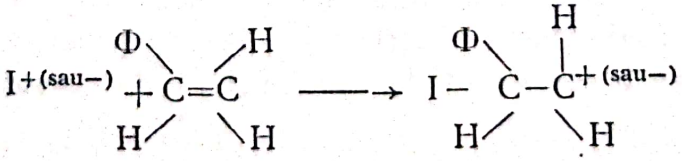
Tot experimental s-a stabilit că reacţia de polimerizare poate decurge atît în medii nepolare prin intermediul radicalilor liberi, fiind influenţată favorabil de iniţiatori, generatori de radicali liberi, cît şi în medii polare, prin ioni, cînd procesul de polimerizare este favorizat de catalizatori acizi sau bazici.

Prin urmare trebuie să admitem că polimerizarea decurge sau prin radicali liberi



(VII–2)

sau prin ionii:



(VII–2 *a*)

în ambele cazuri transmiţîndu-se sarcina activă de-a lungul lanţului. Reacţia se va opri în momentul în care valenţa liberă (sarcina activă) se saturează pe o cale oarecare.

Observăm deci că reacţiile de polimerizare, caracteristice compuşilor organici nesaturaţi, prezintă toate particularităţile cinetice ale reacţiilor în lanţ.

1. – O reacţie de iniţiere, în care se formează radicali liberi sau ioni, care este favorizată de iniţiatori ;
2. – o reacţie de propagare în care se transmite valenţa liberă şi
3. – o reacţie de întrerupere, însoţită de dispariţia centrilor activi.

Ţinînd seama că monomerii au în general o stabilitate termică mai mare decît polimerii rezultaţi, iniţierea este legată de prezenţa unui iniţiator (fiind posibilă şi o iniţiere fotochimică sau radiochimică) a unui generator de valenţe libere. Radicalul sau ionul rezultat prin descompunerea iniţiatorului reacţionează apoi cu prima moleculă de monomer, M, pornindu-se prin aceasta lanţul de polimerizare.

Referindu-ne la polimerizarea radicalică, iniţierea se poate prezenta prin următoarea secvenţă de procese elementare :

$$\begin{aligned} &I \xrightarrow{k_0} \dot{I}_1 + \dot{I}_2 \\ &\dot{I}_1 + M \xrightarrow{k_1} \dot{R}_1 \end{aligned} \qquad \text{(VII–3)}$$

unde în mod normal $k_1 \gg k_0$; $\dot{I}_i$ reprezentînd un radical provenit de la iniţiator, şi $\dot{R}_1$ primul radical al lanţului de polimerizare, avînd deci gradul de polimerizare 1.

Reacţia de propagare decurge prin adiţia succesivă a monomerului la radicalul purtător al lanţului cinetic :

$$\begin{aligned} &\dot{R}_1 + M \xrightarrow{k_2} \dot{R}_2 \\ &\dot{R}_2 + M \xrightarrow{k_3} \dot{R}_3 \\ &\dot{R}_i + M \xrightarrow{k_i} \dot{R}_{i+1} \end{aligned} \qquad \text{(VII–4)}$$

Prin aceasta, reacţia de propagare a lanţului în cazul procesului de polimerizare prezintă o particularitate, în sensul că prin adiţia necontenită a moleculelor de monomeri, creşte continuu doar greutatea moleculară a radicalului purtător al lanţului, fără ca să se formeze însă şi produsul de reacţie, polimerul. Din această cauză reacţia de propagare a polimerizării mai este numită şi „reacţie de creştere".

Este posibilă şi o degenerare a lanţului cinetic, atunci cînd valenţa liberă a radicalului în creştere este transmisă moleculei de monomer, oprindu-se prin aceasta „procesul de creştere" fără însă ca să se întrerupă propagarea lanţului cinetic :

$$\dot{R}_i + M \xrightarrow{k_{tr}^1} P_i + \dot{R}_1 \qquad \text{(VII–5)}$$

unde P_i este o moleculă de polimer cu gradul de polimerizare i.

Scanned with OKEN Scanner

Observăm că reacția de transfer la monomer este o reacție concurentă a procesului de creștere, astfel că putem formula :

$$\dot{R}_i + M \begin{cases} \xrightarrow{k_t} \dot{R}_{(i+1)} \\ \xrightarrow{k_{tr}^1} P_i + \dot{R} \end{cases}$$

În mod normal $k_1 \gg k_{tr}^1$, reacția de adiție a monomerului la radical fiind favorizată energetic, deoarece reacția de transfer la monomer presupune extragerea unui atom de hidrogen de la monomer, iar probabilitatea acestei ultime reacții este legată de prezența unor atomi de hidrogen mobili în molecula de monomer.

Un caz particular al acestui proces de degenerare, îl constituie transmiterea valenței libere unei molecule de solvent, S, sau de adaos special (inhibitor sau regulator de greutate moleculară) :

$$\dot{R}_i + S \xrightarrow{k_{tr}} P_i + S \qquad (VII-5\,a)$$

Procesul de degenerare a lanțului cinetic în cazul reacțiilor de polimerizare este denumit „proces de transfer a lanțului".

Păstrîndu-se valența liberă, procesul de transfer la monomer nu influențează nici viteza de polimerizare și nici procesul cinetic de propagare a lanțului, în timp ce transferul la solvent poate conduce la întreruperea lanțului cinetic.

Transferul lanțului la monomer sau la solvent (sau regulator de greutate moleculară), micșorează însă gradul mediu de polimerizare, devenind astfel posibilă și o dirijare a greutății moleculare medii a polimerului.

Transferul lanțului la polimer, care este de asemenea posibil, nu influențează nici viteza de polimerizare și nici gradul mediu de polimerizare, crescînd în locul primului macroradical în continuare un alt macroradical :

$$\dot{R}_i + P_n \xrightarrow{k_{tr}^n} P_i + \dot{R}_n \qquad (VII-5\,b)$$

Prin această reacție de transfer devine însă posibilă o ramificare a polimerului cu lanț linear, deoarece atomul de hidrogen necesar pentru saturarea radicalului $\dot{R}_i$ în creștere, poate fi extras din orice poziție a macromoleculei P_n, energetic fiind favorizată abstracția în primul rînd a atomului de hidrogen de la carbonul terțiar.

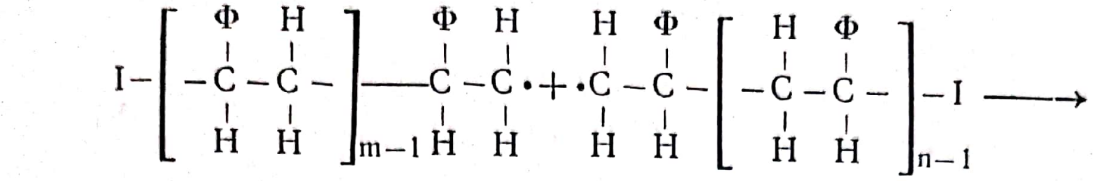
În reacția de întrerupere a lanțului se oprește creșterea macroradicalului și se formează produsul de reacție, polimerul, ceea ce constituie de asemenea o particularitate cinetică a reacției de polimerizare, reacția de întrerupere fiind adesea denumită și „reacție de terminare" (a creșterii).

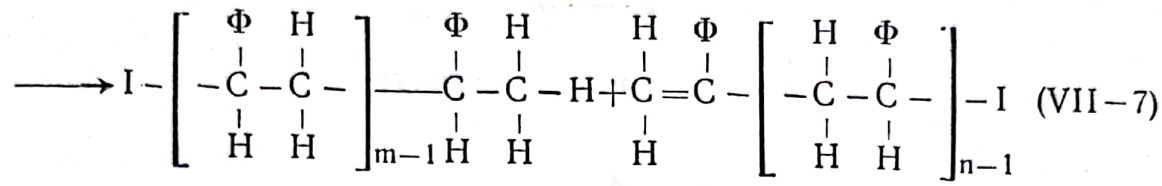
Reacția de întrerupere poate decurge sau prin disproporționare sau prin recombinare.

Prin disproporționare se formează două macromolecule cu gradele de polimerizare egale cu lungimea lanțului cinetic. Una din cele două molecule polimere

Scanned with OKEN Scanner

are la un capăt o dublă legătură, după cum se vede din exemplul formulat pentru polimerizarea compușilor vinilici.





(VII–7)

respectiv:

$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \xrightarrow{k_t^d} P_m + P_n$$

Prin recombinare se formează o singură macromoleculă, cu gradul mediu de polimerizare egal cu de două ori lungimea medie a lanțului cinetic

$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \xrightarrow{k_t^r} P_{(m+n)} \qquad \text{(VII–8)}$$

În interpretarea cinetică a reacțiilor de polimerizare se admit două premize simplificatoare:

1. – *Valoarea constantei de viteză a reacției de creștere nu depinde de mărimea macroradicalului, respectiv nu variază cu gradul de polimerizare.* Prin urmare vom avea în cazul proceselor de creștere (VII–4):

$$k_2 = k_3 = \ldots\ldots = k_{i+1} = \ldots\ldots = k_{cr} \qquad \text{(VII–9)}$$

astfel că putem considera o singură reacție de creștere

$$\dot{R}_n + M \xrightarrow{k_{cr}} \dot{R}_{n+1} \qquad \text{(VII–9 a)}$$

2. – *Se admite starea staționară pentru purtătorii lanțului cinetic, atît pentru concentrația totală a radicalilor (speciilor active), cît și pentru fiecare specie radicalică în parte*

$$\frac{d\Sigma \dot{R}_i}{dt} = 0 \quad \text{și} \quad \frac{d\dot{R}_i}{dt} = 0 \qquad \text{(VII–10)}$$

Ținînd seama de cele arătate se poate formula următoarea schemă de reacție în lanț pentru procesul de polimerizare

Inițierea:

$$I \xrightarrow{k_0} \dot{I}_1 + \dot{I}_2$$

$$\dot{I}_i + M \xrightarrow{k_1} \dot{R}_1$$

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea :

$$\dot{R}_i + M \xrightarrow{k_{cr}} \dot{R}_{i+1}$$

Transferul de lanţ :

$$\dot{R}_i + M \xrightarrow{k_{tr}^1} P_i + \dot{R}_1 \qquad \text{(VII–11)}$$

$$\dot{R}_i + P_m \xrightarrow{k_{tr}^m} P_i + \dot{R}_m$$

$$\dot{R}_i + S \xrightarrow{k_{tr}} P_i + S \text{ (inactiv)}$$

Terminarea :

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_t^d} P_n + P_m \qquad \text{disproporţionare}$$

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_t^r} P_{n+m} \qquad \text{recombinare}$$

Ţinînd seama că concentraţia radicalilor nu este afectată de procesele de creştere şi de transfer al lanţului, condiţia de stare staţionară impune egalitatea dintre viteza de iniţiere şi viteza de terminare

$$W_0 = W_t . \qquad \text{(VII–12)}$$

În ipoteza că $k_1 \gg k_0$, viteza de iniţiere va fi determinată de viteza de disociere a iniţiatorului, fiind procesul mai lent

$$W_0 = 2k_0' [I] = k_0 [I]. \qquad \text{(VII–13)}$$

Viteza reacţiei de terminare va fi dată de expresia :

$$W_t = k_t \sum_{n=1}^{n} \dot{R}_n \sum_{m=1}^{m=n} \dot{R}_m = k_t [\dot{R}]^2 \qquad \text{(VII–14)}$$

unde $k_t = (k_t^d + k_t^r)$ şi $[\dot{R}] = \sum_{i=1}^{i=n} \dot{R}_i$ reprezintă concentraţia totală a radicalilor.

Ţinînd seama de expresia (VII–12) se obţine deci :

$$[\dot{R}] = \left(\frac{k_0 (I)}{k_t}\right)^{1/2} \qquad \text{(VII–15)}$$

Neglijînd reacţiile de transfer ale lanţului, viteza de dispariţie a monomerului, egală cu viteza reacţiei de polimerizare va fi dată de expresia :

$$-\frac{d [M]}{dt} = k_{cr} [M] [\dot{R}]$$

respectiv :

$$-\frac{d [M]}{dt} = k_{cr} \left(\frac{k_0}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \qquad \text{(VII–16)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd reacţia de transfer a lanţului la monomer nu poate fi neglijată, atunci viteza de dispariţie a monomerului este dată de relaţia:

$$-\frac{d[M]}{dt}=(k_{cr}+k_{tr}^{1})\left(\frac{k_0}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[M] \qquad (VII-16\,a)$$

aşa că cinetic nu poate fi deosebită de cazul precedent.

Dacă frecvenţa procesului de formare a primului radical, $\dot{R}_1$, din radicalul provenit de la iniţiator şi molecula de monomer devine comparabilă cu frecvenţa procesului de descompunere a iniţiatorului (ceea ce devine probabil în cazul polimerizării ionice), adică în cazul cînd $k_1 \approx k_0$, atunci viteza procesului de iniţiere poate fi exprimată prin:

$$W_0=k_{01}[M]^{\alpha}[I] \qquad (VII-17)$$

α avînd obişnuit valoarea 1 şi $k_{01}=2\,k_0'k_1$.

În acest caz viteza reacţiei de polimerizare se prezintă sub forma:

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_{cr}\left(\frac{k_{01}}{k_t}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[M]^{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} \qquad (VII-16\,b)$$

Legile cinetice specifice procesului de polimerizare se schimbă atunci, cînd întreruperea lanţului este de ordin I, avînd de exemplu loc prin transfer al lanţului la inhibitor,

$$\dot{R}_n+I_h \xrightarrow{k_{th}} P_n \qquad (VII-18)$$

deoarece în acest caz viteza de întrerupere va fi dată de o expresie de forma:

$$W_t^{I}=k_{th}[\dot{R}][I_h] \qquad (VII-19)$$

astfel că concentraţia radicalilor va fi dată de expresia:

$$[\dot{R}]=\frac{k_0[I]}{k_{th}[I_h]}$$

respectiv viteza de reacţie devine proporţională cu concentraţia iniţiatorului.

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_{cr}\frac{k_0}{k_{th}[I_h]}[I][M] \qquad (VII-16\,c)$$

Prin urmare se pot pune în evidenţă eventuale efecte de inhibare în sistemul de polimerizare, datorate solventului sau altor substanţe prezentate, deoarece în acest caz nu mai este respectată legea de rădăcină pătratică pentru concentraţia iniţiatorului, dată de relaţia (VII−16 *b*).

Comparînd relaţiile obţinute pentru viteza proceselor de polimerizare, se observă că se poate stabili mecanismul acestora prin studiul experimental al dependenţei vitezei de reacţie de concentraţia monomerului şi iniţiatorului.

În tabelul VII-1, sînt prezentate mărimile semnificative pentru procesele de polimerizare, decurgînd după mecanisme de reacţie în lanţ diferite.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul VII-1

Factori semnificativi ai mecanismelor principale de polimerizare

Nr. crt.	Mecanismul de polimerizare	Expresia constantei de viteză experimentală	Ordin de reacție față de monomer	Ordin de reacție față de inițiator	Observații
1a	$k_0 \ll k_1$, fără transfer la monomer, întrerupere pătratică (recombinare sau disproporționare)	$k_{cr}\left(\frac{k_0}{k_t}\right)^{1/2}$	1	$\frac{1}{2}$	
1b	idem, cu transfer la monomer	$(k_{cr}+k^1_{tr})\left(\frac{k_0}{k_t}\right)^{1/2}$	1	$\frac{1}{2}$	Nu se poate deosebi pe această cale de cazul precedent
2	$k_0 \approx k_1$, fără transfer la monomer, întrerupere pătratică	$k_{cr}\left(\frac{k_{01}k_1}{k_t}\right)^{1/2}$	>1 obișnuit 32	$\frac{1}{2}$	În cazul transferului la monomer, se schimbă doar expresia constantei de viteză experimentale
3	$k_0 \ll k_1$, fără transfer la monomer, întrerupere lineară (întrerupere prin inhibare)	$k_{cr}\left(\frac{k_0}{k_t}\right)$	1	1	În cazul transferului la monomer se schimbă doar expresia constantei de viteză experimentale

Dependența vitezei de polimerizare de rădăcina pătratică a concentrației inițiatorului este confirmată de rezultatele experimentale, indiferent de faptul dacă polimerizarea este condusă în masă, în soluție, în suspensie sau în emulsie. Astfel în figura VII-1 se prezintă dependența de rădăcina pătratică a concentrației inițiatorului pentru viteza de polimerizare în suspensie a acetatului de vinil în prezență de peroxid de lauril (LPO), peroxid de benzoil (BPO) și azo-izo-butironitril (AIBN) [1].

Dependența de ordinul I a vitezei de polimerizare W_p de concentrația monomerului, este ilustrată în fig. VII-2 pentru polimerizarea metacrilatului de metil în soluție benzenică [2].

Prin urmărirea gradului de transformare (consum) al monomerului după una din metodele cinetice adecvate condițiilor de polimerizare utilizate, se determină o constantă de viteză globală (experimentală) k_{exp} a reacției de polimerizare. În cazul cînd constanta vitezei de inițiere este accesibilă prin măsurarea vitezei de disociere a inițiatorului (adică dacă $k_0 \ll k_1$) atunci se poate evalua din valoarea k_{exp}. raportul constantelor de propagare și terminare;

$$\frac{k_{cr}}{k_t^{1/2}} \qquad \text{(VII-17)}$$

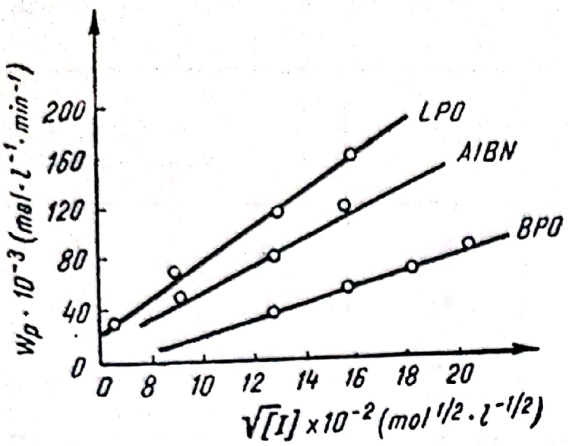


Fig. VII-1. Polimerizarea în suspensie a acetatului de vinil la 63,5 °C, în prezență de diferiți inițiatori.

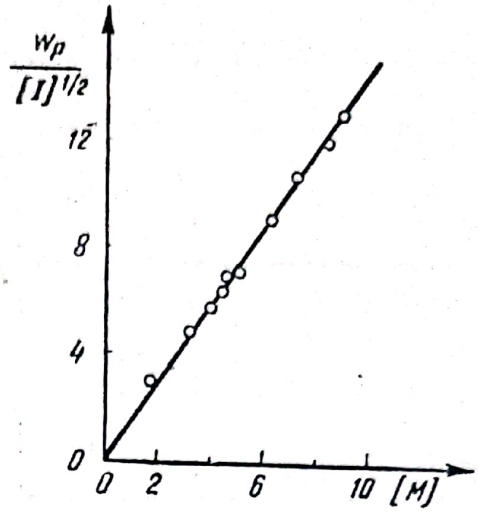


Fig. VII-2. Polimerizarea metacrilatului de metil în soluția benzenică la 77 °C (inițiator AIBN).

dacă întreruperea este pătratică, iar constanta vitezei de transfer la monomer este neglijabilă pe lîngă constanta vitezei de creștere.

Bineînțeles că din punct de vedere cinetic este importantă și cunoașterea celor două constante de viteză în parte, astfel că au fost elaborate o serie de metode experimentale pentru evaluarea fie a constantei de creștere k_{cr}, fie a constantei procesului de întrerupere k_t. Aceste metode sînt destul de anevoioase și suficient de imprecise, astfel că mulți autori se mulțumesc să prezinte doar valoarea raportului, (VII—17), al celor două constante de viteză.

Dintre metodele utilizate pentru evaluarea constantelor de viteză individuale, cea mai importantă este metoda iluminării intermitente [3]. De asemenea este posibilă evaluarea constantelor de viteză individuale prin studiul etapelor nestaționare ale reacțiilor de polimerizare. Aceste metode necesită însă o aparatură electronică complexă, foarte sensibilă pentru a se putea măsura durata de viață medie a radicalilor, prin studiul reacției de polimerizare fie în etapele premergătoare sau ulterioare stării staționare [4], urmărindu-se timpii de relaxare respectivi.

Cunoscînd valorile individuale ale constantelor de viteză se poate evalua și energia de activare a proceselor corespunzătoare. Precizia determinărilor fiind suficient de mică, valorile energiilor de activare obținute oscilează în limite destul de mari de ± 1 kcal/mol ceea ce este suficient de mult față de valorile efective, prezentate în tabelul VII-2 pentru polimerizarea unor compuși vinilici.

În baza relațiilor (VII—16) deduse pentru legile cinetice ale reacțiilor de polimerizare, se poate stabili și legătura între energia globală de activare și energiile de activare ale etapelor individuale ale mecanismului de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII-2

Parametrii cinetici ai proceselor de creştere şi întrerupere pentru procese de polimerizare a combinaţiilor vinilice [3]

Monomerul	log. A_{cr}	E_{cr} kcal/mol	log. A_t	E_t kcal/mol.	$10^{-4}k_{cr}/k_t^{1/2}$ la 30 °C
Acetat de vinil	7,6	6,3	9,6	3,2	2,0
Metacrilat de metil	8,0	4,7	8,1	1,2	4,3
Acrilat de metil	8,1	7	10,0	5	0,3
Clorură de vinil	6,5	3,7	13,1	4,2	180
Stiren	7,0	7,3	7,8	1,9	5,0

În cazul cel mai obişnuit – atunci cînd viteza de iniţiere este determinată de procesul de disociere a iniţiatorului, transferul la monomer este neglijabil iar întreruperea este pătratică – energia globală de activare este dată de relaţia :

$$E = \frac{1}{2} E_0 + E_{cr} - \frac{1}{2} E_t \qquad \text{(VII-18)}$$

Pentru majoritatea monomerilor studiaţi diferenţa $(E_{cr} - 1/2E_t)$ variază între 4–7 kcal/mol, astfel că valoarea energiei de activare globale depinde în primul rînd de valoarea energiei de activare a disocierii iniţiatorului, E_0. În general aceasta are o valoare mai mare în cazul iniţiatorilor radicalici şi mai mică în cazul iniţiatorilor ionici, sau pe bază de sisteme redox.

În afara mecanismului de reacţie, a constantelor proceselor elementare şi a parametrilor cinetici corespunzători, în cazul proceselor de polimerizare mai interesează gradul mediu de polimerizare şi polidispersia, de care sînt legate proprietăţile polimerilor obţinuţi.

VII.1.a. Gradul mediu de polimerizare

Gradul mediu de polimerizare depinde în primul rînd de natura chimică a proceselor de terminare. El mai poate fi influenţat de procesele de transfer a lanţului la monomer, la solvent sau la regulatorul de greutate moleculară. Neglijînd pentru început reacţiile de transfer al lanţului, gradul mediu de polimerizare va fi egal cu lungimea medie a lanţului cinetic ν, dacă terminarea are loc prin disproporţionare, şi egal cu 2ν, dacă întreruperea decurge prin recombinare.

Gradul mediu de polimerizare poate fi exprimat prin numărul de unităţi monomere prezente în moleculele de polimer, adică prin raportul dintre numărul de molecule de monomer consumate şi numărul de macromolecule formate.

Scanned with OKEN Scanner

Conform schemei de polimerizare prezentate, viteza de consum a monomerului este dată de relaţia:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{cr}[M][\dot{R}] \qquad (VII-16\,a)$$

astfel că numărul de molecule monomere consumate la un moment dat al reacţiei va fi egal cu:

$$-\Delta[M] = \int_0^t k_{cr}[M][\dot{R}]\,dt \qquad (VII-19)$$

Pentru a putea calcula numărul macromoleculelor formate, admitem că din numărul total al reacţiilor de terminare, fracţiunea λ decurge prin disproporţionare şi respectiv $(1-\lambda)$ prin recombinare.

În acest caz viteza de formare a moleculelor de polimer, în absenţa reacţiilor de transfer al lanţului, este dată de relaţia:

$$\frac{d[P]}{dt} = 2k_t^d \lambda [\dot{R}]^2 + k_t^r (1-\lambda)[\dot{R}]^2$$

care în ipoteza că $k_t^d \sim k_t^r$ se reduce la:

$$\frac{d[P]}{dt} = (1+\lambda)k_t[\dot{R}]^2 \qquad (VII-20)$$

astfel că numărul de macromolecule formate la un moment dat al reacţiei devine egal cu:

$$\Delta[P] = \int_0^t (1+\lambda)k_t[\dot{R}]^2\,dt \qquad (VII-20\,a)$$

Luînd în consi'erare expresiile obţinute, gradul mediu de polimerizare poate fi exprimat prin relaţia:

$$\bar{n} = \frac{\Delta[M]}{\Delta[P]} = \frac{k_{cr}[M]}{(1+\lambda)k_t[\dot{R}]} \qquad (VII-21)$$

care, ţinînd seamă de expresia (VII−15) pentru concentraţia radicalilor este uneori prezentată şi sub formele:

$$\bar{n} = \frac{k_{cr}[M][\dot{R}]}{(1+\lambda)k_0[I]} \quad \text{sau} \quad \bar{n} = \frac{k_{cr}[M]}{(1+\lambda)(k_t k_0[I])^{1/2}} \qquad (VII-22)$$

Ultima expresie ne arată că gradul mediu de polimerizare este invers proporţional cu rădăcina pătrată a concentraţiei iniţiatorului, astfel că este posibilă o dirijare a gradului mediu de polimerizare prin variaţia concentraţiei iniţiatorului.

După cum s-a arătat, conform teoriei generale a reacţiilor în lanţ, lungimea medie a lanţului cinetic este dată prin definiţie de raportul dintre viteza reacţiilor de propagare şi viteza reacţiilor de întrerupere, astfel că în cazul proceselor de polimerizare putem formula:

$$\nu = \frac{W_1}{W_2} = \frac{k_{cr}[M][\dot{R}]}{2k_t[\dot{R}]^2} = \frac{k_{cr}[M]}{2k_t[\dot{R}]} \qquad (VII-23)$$

Scanned with OKEN Scanner

factorul 2 indicînd că indiferent de natura procesului de întrerupere se opresc întotdeauna două lanţuri cinetice.

Comparînd cu relaţia (VII−21) se observă că :

$$\overline{n} = \frac{2\nu}{1+\lambda} \qquad \text{(VII−24)}$$

adică gradul mediu de polimerizare va fi de obicei mai mare decît lungimea medie a lanţului cinetic, fiind cu atît mai mare, cu cît este mai probabilă reacţia de terminare prin recombinare.

Dacă se ţine seama şi de reacţiile de transfer ale lanţului viteza de consum a monomerului va fi dată de expresia :

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_{cr}+k_{tr}^{1})[M][\dot{R}] \qquad \text{(VII−19 } b\text{)}$$

iar cea de formare a polimerului prin relaţia :

$$\frac{dP}{dt} = (1+\lambda)k_t[\dot{R}]^2 + k_{tr}^{1}[M][\dot{R}] + k_{tr}[S][\dot{R}] \qquad \text{(VII−20 } b\text{)}$$

astfel că relaţia pentru gradul mediu de polimerizare ia forma :

$$\overline{n} = \frac{(k_{cr}+k_{tr}^{1}[M]}{(1+\lambda)k_t[\dot{R}] + k_{tr}^{1}[M] + k_{tr}[S]} \qquad \text{(VII−21 } a\text{)}$$

ceea ce ne arată că reacţiile de transfer al lanţului vor cauza o scădere a gradului mediu de polimerizare.

Dacă transferul lanţului are loc numai la monomer atunci se obţine pornind de la expresia (VII−21 *a*) relaţia :

$$\frac{1}{\overline{n}} = \frac{(1+\lambda)k_t[\dot{R}]}{(k_{cr}+k_{tr}^{1})} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{k_{tr}^{1}}{k_{cr}+k_{tr}^{1}} \qquad \text{(VII−25)}$$

Această relaţie conduce în coordonatele $\frac{1}{\overline{n}}$ funcţie de $\frac{1}{[M]}$ la o dreaptă cu ordonata la origine egală cu $\frac{k_{tr}^{1}}{k_{cr}+k_{tr}^{1}}$, care caracterizează probabilitatea de transfer la monomer în cazul reacţiei elementare dintre molecula de monomer şi macroradicalul $\dot{R}_n$:

$$\dot{R}_n + M \begin{cases} \xrightarrow{k_{cr}} \dot{R}_{n+1} \\ \xrightarrow{k_{tr}^{1}} P_n + \dot{R}_1 \end{cases} \qquad \text{(VII−26)}$$

Dacă se compară relaţia (VII−25), cu expresia (VII−22) obţinută pentru gradul mediu de polimerizare în absenţa transferului la monomer, se observă că studiul dependenţei gradului mediu de polimerizare de concentraţia monomerului ne oferă posibilitatea de a stabili, dacă reacţia decurge fără, sau cu transfer la monomer, deoarece în primul caz ordonata la origine este egală cu zero,

Scanned with OKEN Scanner

în timp ce în cel de al doilea caz ea devine egală cu raportul $k_{tr}^1/(k_{cr}+k_{tr}^1)$, iar valoarea ei va fi cu atît mai mare, cu cît probabilitatea de transfer la monomer este mai mare.

În mod analog se poate discuta și o posibilă concurență dintre reacția de transfer la solvent (sau regulator de greutate moleculară) și reacția de creștere, dacă se prezintă grafic valoarea raportului $\frac{[M]}{\overline{n}}$ funcție de [S], după cum rezultă din expresia :

$$\frac{[M]}{\overline{n}} = \frac{(1+\lambda)\, k_t\, [\dot{R}]}{k_{cr}} + \frac{k_{tr}}{k_{cr}}\,[S] \qquad \text{(VII}-27\text{)}$$

care se obține de asemenea pornind de la relația (VII−21 a), dacă se neglijează transferul la monomer.

VII.1.b. **Polidispersia**

Pentru evaluarea polidispersiei macromoleculelor se aplică ipoteza stării staționare fiecărei specii de radical în parte, rezolvîndu-se ecuațiile cinetice corespunzătoare.

Neglijînd procesele de transfer al lanțului, viteza de formare a radicalului $\dot{R}_n$ va fi dată de expresia :

$$\frac{d\,[\dot{R}_n]}{dt} = k_{cr}\,[M]\,[\dot{R}_{n-1}] - k_{cr}\,[M]\,[\dot{R}_n] - k_t\,[\dot{R}_n]\,[\dot{R}] = 0 \qquad \text{(VII}-28\text{)}$$

unde $[\dot{R}] = \sum_i [R_i]$, reprezintă concentrația totală a radicalilor.

Din relația (VII−28) se obține :

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}_{n-1}]} = \frac{k_{cr}\,[M]}{k_{cr}\,[M] + k_t\,[\dot{R}]}$$

respectiv :

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}_{n-1}]} = \left(1 + \frac{k_t\,[\dot{R}]}{k_{cr}\,[M]}\right)^{-1} \qquad \text{(VII}-28\ a\text{)}$$

Efectuînd calculele succesive pentru celelalte grade de polimerizare și înlocuind treptat concentrațiile radicalilor cu gradul de polimerizare tot mai mic, se găsește în final :

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}_1]} = \left(1 + \frac{k_t\,[\dot{R}]}{k_{cr}\,[M]}\right)^{1-n} \qquad \text{(VII}-29\text{)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Concentraţia radicalului $[\dot{R}_1]$ se poate deduce în baza mecanismului de reacţie propus din expresia:

$$\frac{d[\dot{R}_1]}{dt} = W_0 - k_{cr}[M][\dot{R}_1] - k_t[\dot{R}_1][\dot{R}] = 0$$

şi ţinînd seama că în condiţii staţionare $W_0 = W_t$, se obţine după înlocuire:

$$[\dot{R}_1] = \frac{k_t[\dot{R}]^2}{k_{cr}[M] + k_t[\dot{R}]} \qquad (VII-30)$$

respectiv:

$$\frac{[\dot{R}_1]}{[\dot{R}]} = \frac{k_t[\dot{R}]/k_{cr}[M]}{(1+\dot{R}]/k_{cr}[M])} \qquad (VII-30\,a)$$

Raportul:

$$\frac{k_{cr}[M]}{k_t[\dot{R}]} = \frac{k_{cr}[M][\dot{R}]}{k_t[\dot{R}]^2}$$

fiind egal cu raportul dintre viteza de propagare şi de întrerupere a lanţului reprezintă prin definiţie lungimea medie a lanţului cinetic, ν, şi ţinînd seamă de expresia (VII−24) putem formula:

$$\frac{k_{cr}[M]}{k_t[\dot{R}]} = \frac{1}{2}(1+\lambda)\bar{n} \qquad (VII-31)$$

Înlocuind acest rezultat în expresiile deduse pentru raportul concentraţiilor radicalilor se obţine:

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}_1]} = \left(1+\frac{2}{(1+\lambda)\bar{n}}\right)^{1-n} \qquad (VII-29\,a)$$

şi:

$$\frac{[\dot{R}_1]}{[\dot{R}]} = \frac{2}{(1+\lambda)\bar{n}}\left(1+\frac{2}{(1+\lambda)\bar{n}}\right)^{-1} \qquad (VII-30\,b)$$

astfel că în final rezultă după înlocuire:

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}]} = \frac{2}{(1+\lambda)\bar{n}}\left(1+\frac{2}{(1+\lambda)\bar{n}}\right)^{-n} \cong \frac{2\exp\left(-\frac{2n}{(1+\lambda)\bar{n}}\right)}{(1+\lambda)\bar{n}} \qquad (VII-32)$$

care în cazul particular al terminării exclusiv prin recombinare ($\lambda=0$) se transformă în:

$$\frac{[\dot{R}_n]}{[\dot{R}]} \cong \frac{2\exp(-2n/\bar{n})}{\bar{n}} \qquad (VII-32\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

sugerînd o distribuție geometrică a concentrației radicalilor care prezintă o descreștere monotonă cu creșterea lungimii $\bar{n}$ a lanțului radicalic.

Cunoscînd distribuția concentrației radicalilor, putem evalua și polidispersia polimerilor, ținînd seama de viteza de formare a acestora în procesul de terminare a lanțului.

În cazul particular al întreruperii lanțului cinetic prin recombinare, viteza de formare a polimerului cu gradul de polimerizare n, P_n, va fi dată de expresia :

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \frac{k_t}{2} \sum_{S=1}^{S=n-1} [\dot{R}_{n-s}] [\dot{R}_s] \qquad (VII-33)$$

(factorul 1/2 apare datorită faptului că prin însumare se numără fiecare reacție de recombinare de două ori).

Înlocuind concentrația radicalilor în baza expresiei (VII−32 *a*) în funcție de concentrația totală a radicalilor se obține :

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \frac{k_t}{2} \sum_{S=1}^{S=n-1} \frac{2}{\bar{n}} \left(1+\frac{2}{\bar{n}}\right)^{S-n} \cdot \frac{2}{\bar{n}} \left(1+\frac{2}{\bar{n}}\right)^{-S} [\dot{R}]^2$$

respectiv efectuînd suma :

$$\frac{d[P_n]}{dt} = \frac{2n\, k_t [\dot{R}]^2}{\bar{n}^2} \left(1+\frac{2}{\bar{n}}\right)^{-n} \qquad (VII-34)$$

Ținînd seama de expresia (VII−31), putem înlocui în cazul întreruperii prin recombinare :

$$\frac{1}{2} k_t [\dot{R}]^2 = \frac{2}{\bar{n}} k_{cr} [M] [\dot{R}]$$

factorul 1/2 apărînd din nou pentru a nu număra fiecare recombinare de două ori.

Deoarece viteza de creștere este egală cu viteza de consum al monomerului,

$$k_{cr} [\dot{R}] [M] = - \frac{d[M]}{dt}$$

atunci cînd se poate neglija reacția de transfer la monomer, se găsește după înlocuire :

$$k_t [\dot{R}]^2 = \frac{4}{\bar{n}} \left| \frac{d[M]}{dt} \right| \qquad (VII-35)$$

și introducînd relația obținută în expresia (VII−34) rezultă în final :

$$\frac{d[P_n]}{d[M]} = \frac{8n}{\bar{n}^3} \left(1+\frac{2}{\bar{n}}\right)^{-n} \cong \frac{8n}{\bar{n}^3} \exp(-2n/\bar{n}) \qquad (VII-34\ a)$$

care prin integrare ne conduce la relația :

$$[P_n] = \frac{8n}{\bar{n}^3} [M] \exp(-2n/\bar{n}) \qquad (VII-36)$$

Scanned with OKEN Scanner

Flory [5] arată că, dacă se ține seama și de alte tipuri de reacție de întrerupere și de reacțiile de transfer ale lanțului, atunci distribuția „cea mai probabilă" a moleculelor de polimer este dată de o expresie de tipul :

$$[P_n] = \frac{[M]}{\bar{n}^2} \exp(-n/\bar{n}) \qquad (VII-36\,a)$$

În literatura de specialitate se găsesc și alte relații pentru caracterizarea polidispersiei polimerilor, deduse pentru diferitele tipuri de reacții de polimerizare.

VII.2. PROCESELE DE COPOLIMERIZARE

În dorința de a se obține polimeri cu proprietăți mereu superioare, care să satisfacă necesitățile crescînde ale omenirii, pe lîngă căutarea unor monomeri noi, s-au încercat o serie de căi noi pentru îmbunătățirea calităților polimerilor uzuali, dintre care amintim copolimerizarea, grefarea polimerilor și producerea de aliaje de polimeri prin amestecarea homopolimerilor în proporții diferite.

Dintre aceste metode, copolimerizarea, pe lîngă importanța ei practică, prezintă și unele aspecte cinetice deosebite.

Astfel, experiența practică a arătat, că pe de o parte nu poate fi copolimerizată orice pereche de monomeri, iar pe de altă parte pot fi utilizați în reacții de copolimerizare monomeri care obișnuit nu homopolimerizează (ca de exemplu anhidrida maleică sau α-metilstirenul).

De asemenea s-a găsit că compoziția copolimerilor obținuți, adesea diferă de cea a amestecului de monomeri supuși copolimerizării și că înșirarea diferiților meri din lanțul macromolecular este destul de întîmplătoare.

În funcție de natura homopolimerilor, condițiile de copolimerizare, de natură ionică sau radicalică și mecanismul procesului de copolimerizare, se pot obține următoarele tipuri de copolimeri, referindu-ne la copolimerizarea lineară a doi monomeri M_1 și M_2.

1. – Copolimer statistic sau cu structură întîmplătoare :

$$\text{—//////_}\ M_1-M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_2-M_1-M_1\ \text{—//////_}$$

2. – Copolimer de structură alternativă sau regulată :

$$\text{—//////_}\ M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1\ \text{—//////_}$$

3. – Copolimer bloc :

$$\text{—//////_}\ M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2\ \text{—//////_}$$

aceștia din urmă putînd fi bi-, trisecventați etc.

Studiile experimentale au arătat că atît raportul merilor din copolimer, cît și înșirarea lor în lanțul macromolecular, depind în primul rînd de natura monomerilor și de caracteristicile cinetice ale reacției de copolimerizare.

Din acest ultim punct de vedere observăm că în primul rînd trebuie să deosebim în cazul copolimerizării binare două specii de radicali, în funcție de faptul dacă merul final, purtător al centrului activ este $\dot{M}_1$ sau $\dot{M}_2$. În consecință,

ipoteza stării staționare trebuie extinsă asupra ambelor specii de radicali liberi în creștere, adică vom avea :

$$\frac{d[\dot{R}_1]}{dt}=0 \qquad \text{și} \qquad \frac{d[\dot{R}_2]}{dt}=0 \tag{VII-37}$$

unde $[\dot{R}_1]=\Sigma[M_i\dot{M}_1]$ și $[\dot{R}_2]=\Sigma[M_j\dot{M}_2]$, reprezintă concetrația totală a radicalilor cu capătul activ $\dot{M}_1$ și respectiv $\dot{M}_2$.

În interpretarea cinetică a proceselor de copolimerizare o primă ipoteză suplimentară admite că reactivitatea radicalilor este determinată exclusiv de natura merului final. Această ipoteză a „efectului unității terminale" a fost formulată în 1944 independent de Mayo și Lewis [6] și respectiv de Alfrey și Goldfinger [7]. Conform acestei ipoteze, radicalul $M_1M_2M_1M_1M_2\dot{M}_1$, are aceeași reactivitate ca și radicalul $M_2M_1M_1\dot{M}_1$. Bineînțeles că este menținută ipoteza de bază a teoriei proceselor de polimerizare că reactivitatea radicalului nu depinde de greutatea lui moleculară.

Ținînd seama că în cazul copolimerizării liniare există două specii de radicali activi, $\dot{R}_1$ și $\dot{R}_2$, vom putea deosebi următoarele patru tipuri de reacții de creștere :

$$\begin{aligned}
&\dot{R}_1+M_1 \xrightarrow{k_{11}} \dot{R}_1\\
&\dot{R}_1+M_2 \xrightarrow{k_{12}} \dot{R}_2\\
&\dot{R}_2+M_2 \xrightarrow{k_{22}} \dot{R}_2\\
&\dot{R}_2+M_1 \xrightarrow{k_{21}} \dot{R}_1
\end{aligned} \tag{VII-38}$$

Ipoteza stării staționare pentru cele două specii de radicali, (VII-37), impune ca :

$$k_{12}[\dot{R}_1][M_2]=k_{21}[\dot{R}_2][M_1] \tag{VII-39}$$

de unde rezultă :

$$[\dot{R}_2]=\frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]}[\dot{R}_1] \tag{VII-39 a}$$

Vitezele de consum ale celor două specii de molecule monomere conform reacțiilor de creștere formulate (admițînd că reacțiile de transfer ale lanțului sînt neglijabile) vor fi date de următoarele expresii ținînd seamă și de relația (VII-39) :

$$\begin{aligned}
-\frac{d[M_1]}{dt}&=k_{11}[M_1][\dot{R}_1]+k_{21}[M_1][\dot{R}_2]=(k_{11}[M_1]+k_{12}[M_2])[\dot{R}_1]\\
-\frac{d[M_2]}{dt}&=k_{22}[M_2][\dot{R}_2]+k_{12}[M_2][\dot{R}_1]=(k_{22}[M_2]+k_{21}[M_1])[\dot{R}_2]
\end{aligned} \tag{VII-40}$$

Scanned with OKEN Scanner

Împărțind se obține:

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{(k_{11}\,[M]_1 + k_{12}\,[M_2])}{(k_{22}\,[M_2] + k_{21}\,[M_1]} \frac{[\dot{R}_1]}{[\dot{R}_2]}$$

și înlocuind raportul radicalilor din expresia (VII−31), se găsește în final:

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\left(\frac{k_{11}}{k_{12}}\,[M_1] + [M_2]\right)}{\left(\frac{k_{22}}{k_{21}}\,[M_2] + [M_1]\right)} \qquad \text{(VIII−41)}$$

Ținînd seama că rapoartele k_{11}/k_{12} *și* k_{22}/k_{21} *reprezintă constante de viteză relative de copolimerizare, numite pe scurt „constante de copolimerizare", caracterizînd probabilitatea de homopolimerizare în raport cu cea de copolimerizare, putem introduce notațiile:*

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \qquad \text{și} \qquad \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \qquad \text{(VII−42)}$$

valori ale lui $r_i > 1$ caracterizînd o tendință mai mare de homopolimerizare, în timp ce $r_i < 1$ indică o tendință mai mare de copolimerizare.

După înlocuire se obține așa-numita ecuație de compoziție a copolimerizării:

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(r_1\,[M_1] + [M_2])}{(r_2\,[M_2] + [M_1])} \qquad \text{(VII−41 } a\text{)}$$

care se mai poate prezenta și sub forma:

$$\frac{d\,[M_1]}{d\,[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \qquad \text{(VII−41 } b\text{)}$$

Calcularea compoziției copolimerului pentru grade diferite de conversie necesită integrarea „ecuației diferențiale a compoziției". Această integrare a fost efectuată de Mayo și Lewis [6], care au obținut expresia:

$$\log \frac{[M_1]}{[M_1]_0} = \frac{r_2}{1-r_2} \log \frac{[M_1]_0\,[M_2]}{[M_2]_0\,[M_1]} + \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_2)(1-r_1)} \log \frac{(r_1-1)\frac{[M_2]}{[M_1]} - (r_2-1)}{(r_1-1)\frac{[M_2]_0}{[M_1]_0} - (r_2-1)} \qquad \text{(VII−43)}$$

în care $[M_1]_0$ și $[M_2]_0$ reprezintă respectiv concentrațiile inițiale ale celor doi monomeri și $[M_1]$ și $[M_2]$, concentrațiile lor la un moment dat al reacției.

Pornind de la ecuația diferențială a compoziției (VII−41 a) și notînd cu m_1 și m_2 fracțiile molare momentane ale celor doi monomeri și cu $\mathfrak{M}_1$ și $\mathfrak{M}_2$ corespunzător, fracțiile molare ale merilor în copolimerul format și ținînd seama că:

$$m_1 = (1-m_2) = \frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \qquad \text{și} \qquad \mathfrak{M}_1 = (1-\mathfrak{M}_2) = \frac{d\,[M_1]}{d\,[M_1]+d\,[M_2]}$$

se obține înlocuind :

$$\mathfrak{M}_1 = \frac{m_1^2 r_1 + m_1 (1 - m_1)}{m_1^2 r_1 + 2m_1 (1 - m_1) + (1 - m_1)^2 r_2} \qquad \text{(VII-44 } a\text{)}$$

respectiv :

$$\mathfrak{M}_2 = \frac{m_2^2 r_2 + m_2 (1 - m_2)}{m_2^2 r_2 + 2m_2 (1 - m_2) + (1 - m_2)^2 r_1} \qquad \text{(VII-44 } b\text{)}$$

Expresiile (VII-44) stau la baza trasării curbelor de compoziție pentru diferite perechi de valori ale constantelor de copolimerizare r_1 și r_2, putîndu-se deosebi cîteva tipuri specifice de diagrame de compoziție (Fig. VII-3).

VII.2.a. **Copolimerizarea ideală**

În cazul particular cînd constantele de copolimerizare au valori unitare,

$$r_1 = r_2 = 1 \qquad \text{(VII-45)}$$

se obține dreapta I din diagrama de compoziție.

Este vorba de așa-numita „copolimerizare ideală", cînd atît reactivitatea, cît și probabilitățile de homopolimerizare și de copolimerizare ale macroradicalilor și monomerilor sînt identice, adică, atunci cînd sînt îndeplinite condițiile :

$$k_{11} = k_{12} \quad \text{și} \quad k_{22} = k_{21} \qquad \text{(VII-45 } a\text{)}$$

Din expresia (VII-41) rezultă :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ respectiv : } \begin{matrix} \mathfrak{M}_1 = m_1 \\ \mathfrak{M}_2 = m_2 \end{matrix} \qquad \text{(VII-45 b)}$$

adică compoziția chimică a copolimerului format este identică cu compoziția amestecului de monomer, indiferent de valoarea raportului de amestecare.

Din această cauză „copolimerizarea ideală" mai poate fi denumită și „copolimerizare azeotropă".

Observăm că condiția copolimerizării ideale, (VII-45), mai poate fi formulată după cum urmează :

$$r_1 r_2 = 1 \text{ respectiv : } r_1 = \frac{1}{r_2} \qquad \text{(VII-46)}$$

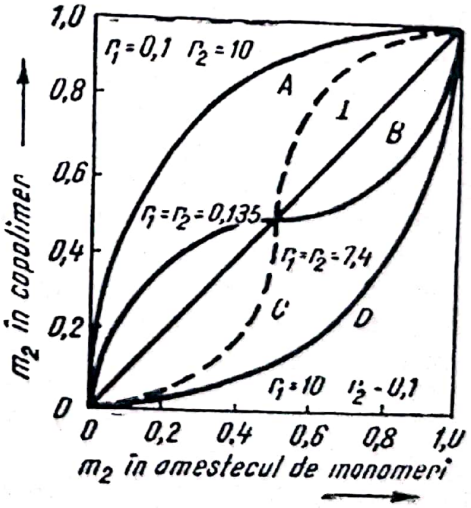


Fig. VII-3. Diagrama de compoziție pentru copolimerizarea binară.

care sugerează o particularitate suplimentară interesantă a copolimerizării ideale.

În baza condiției (VII−46) se observă că

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \qquad \text{(VII−46 } a\text{)}$$

ceea ce indică că *reactivitatea celor doi monomeri este independentă de natura radicalilor (adică a ultimului mer purtător de centru activ), așa că succesiunea merilor din lanț este perfect întîmplătoare* („*ideal haotică*"), *formîndu-se în acest caz un copolimer cu structură statistică.*

VII.2.b. **Copolimerizarea reală**

Cazul reactivității perfect identice a monomerilor rămîne totuși un caz idealizat și în realitate la o pereche de monomeri de obicei unul este mai reactiv decît cel de al doilea.

I. – Dacă reactivitatea monomerilor este mult diferită, atunci vom putea deosebi următoarele cazuri practice:

$$\text{A. } r_1 < 1 \quad \text{și} \quad r_2 > 1 \qquad \text{(VII−47 } a\text{)}$$

adică monomerul M_2 este mult mai reactiv: $k_{11} < k_{12}$ și $k_{21} < k_{22}$

$$\text{D. } r_1 > 1 \quad \text{și} \quad r_2 < 1 \qquad \text{(VII−47 } b\text{)}$$

respectiv monomerul M_1 este mult mai reactiv: $k_{11} > k_{12}$ și $k_{21} > k_{22}$.

În figura VII-3 sînt prezentate respectiv curbele corespunzătoare cazului cînd una din cele două constante de copolimerizare are valoarea 0,1, iar cea de a doua valoarea 10.

Condițiile (VII−47) indică o compoziție a copolimerului diferită de cea a monomerilor atunci cînd unul din monomeri este mai reactiv, copolimerul fiind la începutul reacției întotdeauna mai bogat în monomerul mai reactiv. Datorită acestui fapt se modifică continuu compoziția momentană a amestecului de monomer, îmbogățindu-se treptat în monomerul mai puțin reactiv, pînă ce în cele din urmă acesta practic homopolimerizează. Înseamnă că și compoziția copolimerului se schimbă pe parcursul procesului de copolimerizare, copolimerii formați la începutul reacției de copolimerizare fiind mai bogați în monomerul reactiv, în timp ce spre sfîrșitul reacției sînt mai bogați în monomerul mai puțin activ.

Prin această comportare, copolimerizarea binară, reală, discutată mai sus, se aseamănă cu distilarea fracționată a unui amestec binar de lichide miscibile, cînd unul din lichide este mai volatil și amestecul nu formează un azeotrop.

Subliniem că și în cazul copolimerizării reale cu un monomer mai reactiv poate interveni o „copolimerizare ideală" caracterizată de condiția $r_1 r_2 = 1$, cînd succesiunea merilor în lanț devine perfect întîmplătoare.

II. – În cazul copolimerizării reale a monomerilor cu reactivități apropiate, se poate întîmpla ca ambii monomeri să prezinte sau o tendință mai mare de copolimerizare, (adică să avem atît $r_1 < 1$, cît și $r_2 < 1$, la care corespunde curba B din diagrama de compoziție) sau o tendință mai mare de homopolimerizare (cazul $r_1 > 1$ și $r_2 > 1$ reprezentat de curba C din diagrama de compoziție).

Scanned with OKEN Scanner

În aceste condiţii este favorizată o succesiune mai regulată a merilor din lanţ.

În primul caz succesiunea va fi mai degrabă de tipul alternativ, în timp ce în cel de al doilea caz este preferată structura bloc a copolimerilor formaţi.

Subliniem că la copolimerizarea monomerilor cu reactivităţi apropiate devine posibilă şi o „copolimerizare azeotropă" la o anumită compoziţie a amestecului de monomeri, atunci cînd este îndeplinită condiţia $(r_1[M_1]+[M_2])=(r_2[M_2]+[M_1])$ *(curbele B şi C întretaie dreapta I a copolimerizării „azeotrope").*

Acest lucru are o mare importanţă practică, deoarece spre deosebire de copolimerizarea binară cu un monomer mai reactiv, cînd compoziţia chimică a copolimerului format se schimbă în tot decursul procesului de copolimerizare, în cazul copolimerizării azeotrope se formează un copolimer de compoziţie chimică constantă, identică cu compoziţia respectivă a amestecului de monomeri. Acest copolimer va prezenta proprietăţi fizico-chimice şi mecanice mult superioare copolimerilor formaţi în alte condiţii de copolimerizare, în cazul cărora pe lîngă polidispersitate obişnuită, intervine şi o variaţie a compoziţiei chimice.

Evaluarea constantelor de copolimerizare, necesare pentru caracterizarea sistemului de copolimerizare, ridică o serie de probleme. În literatura de specialitate sînt descrise mai multe metode pentru calculul acestora.

O primă metodă se bazează pe utilizarea unor raporturi iniţiale de monomeri diferite şi pe determinarea corespunzătoare a compoziţiei copolimerului format la grade de conversii mici (sub 2%). Constantele de copolimerizare se calculează din ecuaţiile de compoziţie (VII−41), formulate pentru fiecare raport iniţial al monomerilor. Se obţin astfel mai multe ecuaţii cu două necunoscute, putîndu-se evalua valorile r_1 şi r_2 cele mai probabile.

O a doua metodă a fost propusă de Mayo şi Lewis [6] care au rezolvat ecuaţia diferenţială a compoziţiei (VII−41 *b*) în raport cu constantele de copolimerizare, obţinînd expresia:

$$r_2=\frac{[M_1]}{[M_2]}\left[\frac{d[M_2]}{d[M_1]}\left(r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}+1\right)-1\right] \qquad \text{(VII−41 } c\text{)}$$

care ne arată că cîte o pereche de valori $[M_1]$ şi $[M_2]$ şi respectiv $d[M_1]$ şi $d[M_2]$, conduc la o dreaptă în sistemul de coordonate r_1 şi r_2.

Punctul de intersecţie a două drepte obţinute din două determinări succesive (cu raporturi diferite ale monomerilor), caracterizează valorile r_1 şi r_2 pentru sistemul studiat. Suprafaţa haşurată care cuprinde intersecţiile mai multor astfel de drepte reprezintă o măsură cantitativă a erorii experimentale (vezi fig. VII-4).

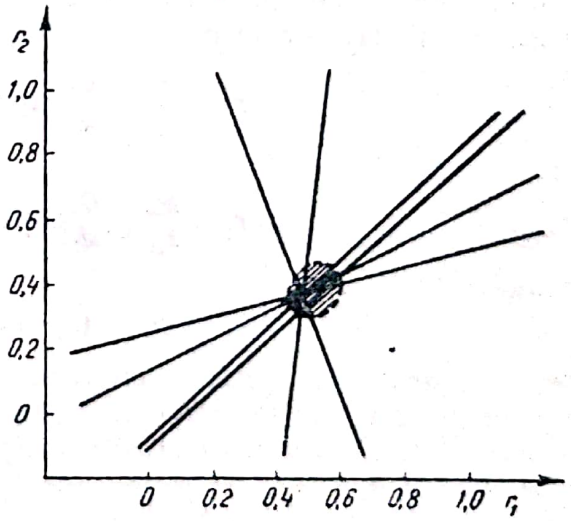


Fig. VII-4. Metoda grafică Mayo-Lewis pentru determinarea constantelor de copolimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII-3

Constantele de copolimerizare ale stirenului la 60 °C

M_1	M_2	r_1	r_1	r_1r_2	Inițiere
Stiren	Metacrilat de metil	10,5	0,1	1,05	Cationică
Stiren	Metacrilat de metil	0,123	6,4	0,79	Anionică
Stiren	Metacrilat de metil	0,52	0,46	0,239	Radicalică
Stiren	Acrilat de metil	0,75	0,20	0,15	Radicalică
Stiren	Acetat de vinil	55,0	0,01	0,55	Radicalică
Stiren	Cloropren	0,05	7,0	0,35	Radicalică
Stiren	Maleat de etil	5,0	0	0	Radicalică
Stiren	Anhidridă maleică	0,04	0	0	Radicalică
Stiren	Clorură de viniliden	2,0	0,14	0,28	Radicalică
Stiren	2,5-Diclorstiren	0,2	0,80	0,16	Radicalică

Constantele de copolimerizare găsite experimental pentru copolimerizarea stirenului cu diferiți comonomeri la 60 °C în condiții de copolimerizare diferite sînt redate în tabela VII-3[2].

Constantele de copolimerizare caracterizează doar reactivitatea relativă a monomerilor în diferitele sisteme de copolimerizare și nu pot fi folosite decît cu foarte mare aproximație și pentru specificarea reactivității monomerilor individuali, Din această cauză Alfrey și Price[8] au elaborat o schemă semicantitativă pentru stabilirea reactivității monomerilor individuali numită „schema $Q-e$", care se bazează pe ipoteza că constanta vitezei de adiție k_{ij} a monomerului j la radicalul i depinde de patru mărimi

$$k_{ij}=P_iQ_j \exp(-e_ie_j) \qquad (VII-48)$$

unde P_i caracterizează reactivitatea radicalului i, Q_j cea a monomerului j, iar e_i și e_j reprezintă măsuri ale polarității structurilor mere i și respectiv j, indiferent dacă se află într-un radical, sau în monomer.

Ținînd seama de expresia empirică (VII−48), constantele de copolimerizare binară vor fi date de următoarele relații:

$$r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}=\frac{Q_1}{Q_2}\exp\{-e_1(e_1-e_2)\} \qquad (VII-49)$$

și:

$$r_2=\frac{k_{22}}{k_{11}}=\frac{Q_2}{Q_1}\exp\{-e_2(e_2-e_1)\}$$

de unde rezultă:

$$r_1r_2=\exp\{-(e_1-e_2)^2\} \qquad (VII-49\,a)$$

ceea ce ne arată că odată cu creșterea polarității, scade valoarea produsului r_1r_2, respectiv crește tendința de formare a structurilor alternate ale copolimerului. Dezavantajul mare al schemei $Q-e$ este că neglijează influența factorilor sterici.

Valorile constantelor e și Q pentru diferiții monomeri au fost evaluate în baza constantelor de copolimerizare determinate experimental, folosind pentru stiren valorile de referință $Q=1$ și $e=-0,8$ și au fost tabelate.

Scanned with OKEN Scanner

În afara modelului terminal, au mai fost discutate și efectele unităților penultime [9] și îndepărtate [10] asupra copolimerizării binare. Relațiile deduse pentru copolimerizarea binară au fost extinse și asupra copolimerizării ternare [11] și multicomponente [12].

VII.3. Procesele de degradare termică a polimerilor

Studii experimentale au arătat că degradarea termică a polimerilor contrar așteptărilor este rareori o simplă reacție de depolimerizare, proces opus procesului de polimerizare. Din această cauză analiza mecanismului degradării termice a polimerilor impune întotdeauna determinarea produșilor de degradare pe parcursul reacției, atît în faza gazoasă, cît și în reziduul solid, și urmărirea variației greutății moleculare și a distribuției greutății moleculare în funcție de timp și conversie.

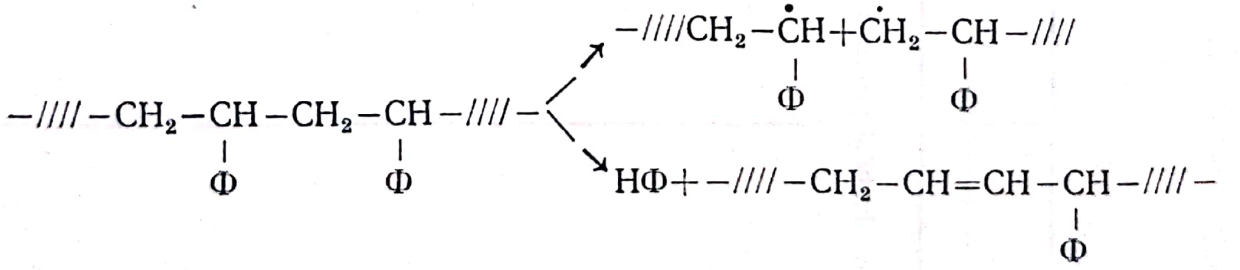
În general polimerii reprezintă o termostabilitate relativ scăzută în raport cu a materialelor pe care le înlocuiesc, ceea ce limitează într-o oarecare măsură utilizarea lor practică și constituie unul dintre marile dezavantaje ale materialelor plastice.

Analiza datelor experimentale obținute în studiile privind degradarea termică a polimerilor a condus la concluzia că în funcție de tăria legăturilor existente în macromolecule, se pot deosebi două tipuri principale de procese de degradare.

1. — Procese de degradare care decurg cu ruperea lanțului polimeric principal, iar dependent de natura polimerului, prin acest proces se poate regenera sau nu monomerul inițial și

2. — Procese de degradare care decurg fără ruperea lanțului polimeric principal (observate mai ales în cazul unor polimeri vinilici lineari), prin desprinderea într-o primă etapă a unor molecule mici de pe lanțul principal, formîndu-se o macromoleculă de structură dienică, care se degradează apoi într-o a doua etapă la temperaturi mai ridicate.

Schematic cele două procese se pot reprezenta după cum urmează:



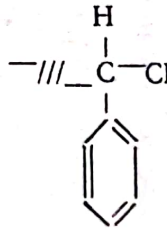
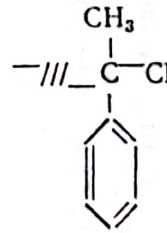
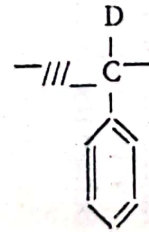
(VII – 50)

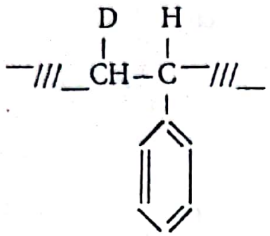
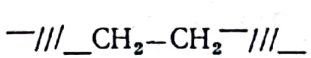
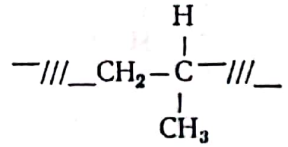
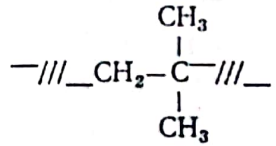
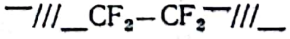
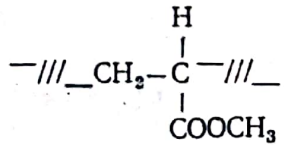
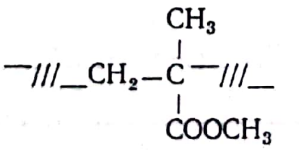
Urmărindu-se influența structurii polimerului asupra naturii procesului de degradare, s-a ajuns la concluzia că unul dintre factorii determinanți, care influențează desprinderea unor molecule mici de pe lanțul polimeric principal este natura polară a legăturii C–Φ, în timp ce regenerarea sau neregenerarea monomerului prin ruperea lanțului principal, este în primul rînd, legată de

Scanned with OKEN Scanner

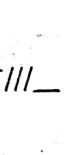
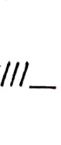
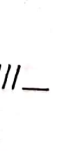
Tabela VII-4

Tipuri de degradare a polimerilor [13]

Polimer	Structura	Randament în manomer	E_a, kcal/mol.	Domeniul de piroliză (temperatura în °C)
1	2	3	4	5
I-Degradarea cu ruperea lanțului principal (Domeniul de temperatură 200–500°C)				
Polistiren		40,6–42,6	58	atactic 270–350 isotactic 295–355
Poli-α-metilstiren		95,1	44,8 (55,0)	259–349
Poli-α-deuterostiren		68,4	55	334–387

Poli-β-deuterostiren		39,7	56	345–384
Polietilenă		0,03	66,1 *	293–444
Polipropilenă		0,17	58 (55)	328–410
Poliizobutilenă		18,1	49	288–425
Politetrafluoretilenă (teflon)		96	80,5	504–517
Poliacrilat de metil		0,7	34	292–399
Polimetacrilat de metil		95,5	30–52 *	246–354

Scanned with OKEN Scanner

1	2	3	4	5
Polioximetilenă		100	–	<200
II-Degradarea prin desprinderea unor molecule mici				
Policlorura de vinil		(HCl) 96,3–99,2	26–32*	250–350
Poliflorură de vinil		(HF) 20–60	–	372–480
Polivinilacetat		(CH_3COOH) 95	–	<240
Polialcool vinilic		(H_2O) 95	–	< 250

Poliacrilnitril		(HCN) 10–53	31	200–320
Polimetacrilnitril		(monomer) > 50	–	>200

* Energia de activare este dependentă de greutatea moleculară medie a polimerului.

În general există oscilații destul de mari în privința valorilor de energie de activare indicate de diferiți autori pentru același proces de degradare.

absența sau prezența hidrogenului terțiar, după cum se observă din cele cîteva exemple prezentate în tabela VII-4.

De structura polimerilor nu depinde numai mecanismul de degradare termică, dar și stabilitatea lor termică în general, după cum se observă de asemenea din datele înșirate în tabela amintită.

Ținînd seama că reacția de depolimerizare este procesul opus reacției de polimerizare, se poate pune problema existenței unui echilibru chimic între cele două procese, cînd viteza procesului de creștere devine egală cu viteza procesului de descreștere:

$$\dot{R}_n + M \underset{k_d}{\overset{k_{cr}}{\rightleftharpoons}} \dot{R}_{n+1} \qquad (VII-51)$$

adică:

$$k_{cr}\,[\dot{R}_n]\,[M] = k_d\,[\dot{R}_{n+1}] \qquad (VII-51\,a)$$

Neglijînd diferențele dintre concentrațiile radicalilor cu grade de polimerizare învecinate, rezultă din expresia (VII–51 *a*)

$$k_{cr}\,[M] = k_d$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII-5

Echilibrul de polimerizare — depolimerizare

Monomerul	ΔH_{c_1} kcal/mol.	Temperatura de plafonare T_c ; °C
Metacrilatul de metil	−12,9	220
Stiren	−17	310
α - Metilstiren	− 8	61
Etilenă	−22,4	400
Propilenă	−16,5	300
Izobutilenă	−12,6	50

respectiv :

$$A_{cr} \exp(-E_{cr} \mid RT_c)\,[M] = A_d \exp(-E_d \mid RT_c)$$

unde T_c este numită temperatura critică de polimerizare sau „temperatură de plafonare".

Ea poate fi calculată în principiu din relaţia :

$$T_c = \frac{E_{cr} - E_d}{R} \ln \frac{A_{cr}\,[M]}{A_d} \qquad (VII-52)$$

Expresia termodinamică a temperaturii de plafonare :

$$T_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta S_c} \qquad (VII-52\,a)$$

ne arată — ţinînd seama că toate reacţiile cunoscute de creştere sînt exoterme şi că entropia procesului respectiv este negativă (prin polimerizare molecula de monomer îşi pierde din gradele de libertate datorită înglobării în lanţul macromolecular) — că în principiu întotdeauna va fi posibilă instalarea echilibrului de polimerizare-depolimerizare. Faptul că practic nu se regenerează totdeauna monomerul prin degradare termică a polimerilor este condiţionat de alte influenţe şi în primul rînd de prezenţa anumitor legături slabe în molecula de polimer.

În tabela VII-5 sînt redate cîteva valori caracteristice pentru entalpiile de polimerizare şi temperaturile de plafonare corespunzătoare.

Este de subliniat că tendinţa de depolimerizare este cu atît mai pronunţată, cu cît temperatura de plafonare este mai mică, reducîndu-se mult probabilitatea proceselor de cracare şi a altor reacţii secundare datorită temperaturilor înalte de reacţie.

Dintre procesele de degradare a polimerilor, reacţiile de depolimerizare pot fi tratate ca reacţii în lanţ simple, prezentînd etapele caracteristice de iniţiere, de propagare (descreştere) şi de terminare. Ca şi procesele de polimerizare, reacţiile de depolimerizare pot cuprinde şi reacţii de transfer a lanţului.

Cu cinetica proceselor de depolimerizare s-au ocupat pe lîngă Madorsky, în primul rînd H. H. Jellinek, N. Grassie, L. A. Wall, R. Simha, M. Gordon,

Scanned with OKEN Scanner

R. H. Boyd și colaboratorii lor. Discuții amănunțite privind mecanismul reacțiilor de depolimerizare sînt purtate mai ales în lucrările lui Simha [14] și Boyd [15].

Ca și în cazul proceselor de polimerizare, în discuția privind cinetica și mecanismul reacțiilor de depolimerizare se admit o serie de ipoteze simplificatoare, dintre care amintim pe lîngă cele uzuale proceselor de polimerizare, (starea staționară atît pentru toate speciile radicalice, cît și pentru concentrația globală a radicalilor, și independența constantei de descreștere de lungimea lanțului macroradicalului) în primul rînd ipoteza, că moleculele cu un grad de polimerizare mai mic decît L sînt volatile și că radicalii reacționează înainte de volatilizare, indiferent de gradul lor de polimerizare. Uneori se admite pentru simplificare că numai monomerul este volatil.

Discuția cineticii reacției de depolimerizare este îngreunată de faptul că reacția pornește de la un polimer polidispers, pentru care se admite distribuția cea mai probabilă, care, după cum s-a arătat este guvernată după Flory [5] de legea de distribuție (VII−36 *a*):

$$[P_n] = \frac{[M]}{\overline{n}^2} \exp(-n/\overline{n})$$

După Boyd [15] trebuie luate în considerație următoarele procese elementare într-o schemă generală a reacției de depolimerizare.

Inițierea: Inițierea va porni întotdeauna de la legătura cea mai slabă, astfel că în principiu sînt posibile două tipuri de inițiere:

a/. — de la capătul lanțului macromolecular:

$$P_n \xrightarrow{k_e} \dot{R}_n + \dot{R}_e$$

b/. — prin rupere întîmplătoare a lanțului macromolecular:

$$P_n \xrightarrow{k_i} \dot{R}_{n-s} + \dot{R}_s$$

Descreșterea e datorată desprinderii succesive din lanțul macromolecular a moleculei de monomer, care se elimină prin volatilizare. Reacția de descreștere mai este numită „reacție fermoar".

$$\dot{R}_n \xrightarrow{k_d} \dot{R}_{n-1} + M \qquad \text{(VII−53)}$$

Transfer de lanț:

$$\dot{R}_n + P_m \xrightarrow{k_{tr}} P_n + P_i + \dot{R}_{m-i}$$

Terminarea: de ordin I:

$$\dot{R}_n \xrightarrow{k_t^I} P_n$$

de ordin II:

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_{disp.}^{II}} P_n + P_m$$

$$\dot{R}_n + \dot{R}_m \xrightarrow{k_{rec}^{II}} P_{n+m}$$

Chiar și cu ipotezele simplificatoare admise, rezolvarea matematică a sistemului de ecuații diferențiale, rezultate în baza mecanismului de reacție formulat, prezintă o serie de dificultăți, astfel că de obicei se discută doar anumite cazuri limită, care par mai probabile pentru degradarea unui polimer dat, ca de exemplu: inițiere la capete, fără transfer de lanț, întrerupere de ordin II prin disproporționare, lanț cinetic (numit obișnuit „fermoar") lung, sau respectiv inițiere statistică, „fermoar" scurt, întrerupere de ordin II prin recombinare etc.

În modul acesta Boyd [15] ajunge să discute 11 cazuri limită, care conduc la tot atîtea soluții pentru ecuația vitezei de reacție, exprimată prin viteza de formare a monomerului, admițîndu-se că singurul compus volatil este monomerul. Obținem în acest caz în baza mecanismului formulat (VII–53):

$$W=\frac{d[M]}{dt}=k_d\sum_{i=2}^{n}[\dot{R}_i]\cong k_d[\dot{R}] \qquad (VII-54)$$

unde $[\dot{R}]=\sum_{i=1}^{n}[\dot{R}_i]$, reprezintă concentrația totală a radicalilor.

Neglijînd reacțiile de transfer al lanțului, viteza de consum al polimerului P_n, cu grad de polimerizare n, va fi dată de expresia:

$$-\frac{d[P_n]}{dt}=(n-1)k_i[P_n]+{}_2k_e[P_n]-k_t\cdot g_n \qquad (VII-55)$$

deoarece există $(n-1)$ legături care se pot rupe statistic și 2 capete ale lanțului în cazul cînd polimerul este perfect linear. Dacă terminarea este de ordin I; $g_n=[\dot{R}]$, dacă ea decurge prin disproporționare $g_n=[\dot{R}_n][\dot{R}]$; iar în cazul terminării prin recombinare $g_n=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=n-1}[\dot{R}_i][\dot{R}_{n-i}]$ (factorul 1/2 apărînd pentru a nu număra fiecare reacție de recombinare de 2 ori în urma însumării expresiei respective). Bineînțeles că k_t prezintă constanta de viteză a procesului de terminare respectiv.

Pentru viteza de formare a radicalului $\dot{R}_n$ se poate formula în mod analog:

$$\frac{d[\dot{R}_n]}{dt}=2k_i\sum_{j=n+1}[P_j]+k_e[P_n]+k_d[\dot{R}_{n+1}]-(k_d+k_tf)[\dot{R}_n] \qquad (VII-56)$$

Factorul 2 indică că în polimerul P_j există două legături care prin rupere pot conduce la formarea radicalului $\dot{R}_n$, factorul $f=1$ în cazul întreruperii de ordin I și $f=[\dot{R}]$ în cazul întreruperii de ordin II, indiferent dacă aceasta decurge prin disproporționare sau prin recombinare.

În acest fel se obțin două șiruri de ecuații diferențiale care se rezolvă din aproape în aproape în ipoteza stării staționare pentru fiecare specie radicalică în parte, și considerîndu-se diferite mecanisme limită de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Mecanisme de depolimerizare limită

Iniţierea	Lungimea „lanţului cinetic"	Terminarea	Distribuţia iniţială	Ecuaţie de viteză	Ordinul de reacţie	Dependenţa vitezei iniţiale de greutatea moleculară	Variaţia greutăţii moleculare	Energia de activare pentru viteza iniţială
1	2	3	4	5	6	7	8	9
prin ruperea întîmplătoare a lanţului	scurt $\bar{\nu} \ll \bar{n}_0$	Ordin I	independentă de distribuţie	$\frac{dm_1}{dt} = -2k_i \bar{\nu} m_1$ * numai iniţial	I, la început	independentă	scade rapid	$I+D-T$**
		Disproporţionare	independentă de distribuţie	Idem numai iniţial	I, la început	independentă	scade rapid	$I/2+D-T/2$
		Recombinare	„cea mai probabilă"	$\frac{dm_1}{dt} = -4k_i \bar{\nu} m_1$ pentru domenii mari de reacţie	I, domenii mari	independentă	$\left(\frac{n}{n_0}\right)^2 = \frac{m_1}{m_1^0}$	$I/2+D-T/2$
	lung $\bar{\nu} \gg \bar{n}_0$	nu influenţează	monodispers	$\frac{dm_1}{dt} = -k_i n_0 m_1$ ordin I	I	proporţională cu n_0	nu se modifică	I
			„cea mai probabilă"	$\frac{dm_1}{dt} = -2k_i n m_1$	n variază lent, nu exact I	proporţională cu n_0	scade foarte încet	I

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul VII-6 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
la capete	scurt $\bar{\nu} \ll \bar{n}_0$	Ordin I	monodispers	$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{k_e}{n}\bar{\nu}m_1$	Ordin zero	invers proporţional cu n_0	$\frac{n}{n_0} = \frac{m_1}{m_1^0}$	$E+D-T$
			„cea mai probabilă“	$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{k_e}{n_0}\bar{\nu}m_1$	I	invers proporţional cu n_0	constantă	$E+D-T$
		Disproporţionare	monodispers	$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{k_e}{n}\bar{\nu}m_1$	n variază, diferit de I	invers proporţional cu $(n_0)^{1/2}$	$\frac{n}{n_0} = \frac{m_1}{m_1^0}$	$\frac{E}{2}+D-\frac{T}{2}$
			„cea mai probabilă“	$\frac{dm_1}{dt} = -\frac{k_e}{\bar{n}_0}\bar{\nu}m_1$	I	invers proporţional cu $(n_0)^{1/2}$	constant	$\frac{E}{2}+D-\frac{T}{2}$
		Recombinare	„cea mai probabilă“	$\frac{1}{m_1}\frac{dm_1}{dt} = -\frac{k_e}{2}$	I (fermoarul scurt se menţine, $\bar{n}$ creşte)	independentă	n creşte rapid	E
	Lung $\bar{\nu} \gg n_0$	nu influenţează	nu influenţează	$\frac{dm_1}{dt} = -k_e m_1$	I	independentă	constant	E

* m_1 reprezintă numărul total de unităţi monomere din polimer, $m_1 = \Sigma n \cdot p_n$; înmulţit cu m_0 (greutatea moleculară a unităţii monomere) conduce la W_1, greutatea probei de polimer ; m_1^0 reprezintă numărul total iniţial de unităţi monomere din polimer, n reprezintă gradul de polimerizare, $\bar{n}$ gradul mediu de polimerizare, indicele zero indicînd valorile iniţiale.

** I este energia de activitate a iniţierii prin rupere întîmplătoare, E prin rupere la capete, D a procesului de descreştere (procesului „fermoar“) şi T a procesului de terminare.

Scanned with OKEN Scanner

Lungimea medie numerică a lanțului cinetic, adică „lungimea fermoarului" de desprindere a monomerului din macroradical, este dată de relația :

$$\bar{\nu} = \frac{\text{viteza de descreștere}}{\sum \text{vitezelor de întrerupere}} = \frac{k_d[\dot{R}]}{k_t^I[\dot{R}] + k_t^{II}[\dot{R}]^2}$$

respectiv :

$$\bar{\nu} = \frac{k_d}{k_t^I + k_t^{II}[\dot{R}]} \qquad \text{(VII-57)}$$

Expresiile cinetice obținute de Boyd [15] pentru cele 11 cazuri limită discutate sînt redate în tabelul VII-6.

Din analiza tabelului prezentat rezultă că se pot trage concluzii prețioase privind mecanismul de depolimerizare, dacă se urmărește dependența vitezei inițiale de reacție de greutatea moleculară medie și variația acesteia în timpul procesului de degradare.

După cum au arătat Biró și Schneider [16], degradarea polimerilor prin eliminare de molecule mici, ca de exemplu reacția de dehidroclorurare a PVC-ului, poate fi tratată cinetic în mod similar ca și reacția de depolimerizare.

Există o reacție de inițiere, care poate fi întîmplătoare sau de la capete, o reacție de propagare tip fermoar, în timpul căreia se desprind molecule de acid clorhidric de pe lanțul principal, care concomitent capătă o structură dienică, (eventual reacții de transfer al lanțului) și procese de terminare.

Neglijînd reacțiile de transfer al lanțului, se poate prezenta următoarea schemă de reacție pentru reacția de eliminare a moleculelor mici de pe lanțul polimeric principal, admițînd numai inițierea întîmplătoare.

Inițierea :

$$-////-CH\Phi-CH_2-CH\Phi-CH_2-////- \xrightarrow{k_i} \dot{\Phi} + -////-CH\Phi-CH_2- \\ -\dot{C}H-CH_2-////-$$

Descreșterea :

$$-////-CH\Phi-CH_2-CH\Phi-CH_2-////- + \dot{\Phi} \xrightarrow{k_d^1} H\Phi + -////-CH\Phi-\dot{C}H- \\ -CH\Phi-CH_2-///-$$

$$-////-CH\Phi-\dot{C}H-CH\Phi-CH_2-////- \xrightarrow{k_d^2} \dot{\Phi} + -////- \\ -CH=CH-CH\Phi-CH_2-////- \qquad \text{(VII-58)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Terminarea :

$$\dot{R} + Ih \rightarrow P$$

$$\dot{R}_m + \dot{R}_n \begin{cases} \xrightarrow{\text{dsp.}} & P_n + P_m \\ \xrightarrow{\text{recomb.}} & P_{(m+n)} \end{cases}$$

polimer ramificat, cu legături între două lanțuri.

Ținînd seama de schema de reacție formulată, procesul de desprindere a unor molecule mici de pe lanțul polimeric principal poate fi asemuită cu o reacție „model", de depolimerizare a unui polimer „prins" de pe un polimer suport cu structură dienică, cu același grad de polimerizare, dacă se postulează următoarea structură ipotetică pentru polimerul respectiv :

$$-//////-\left[\begin{array}{c} (\Phi\ldots.H)_n \\ | \quad\quad | \\ -CH{=}{=}CH- \end{array}\right]_n -//////- \qquad (VII-59)$$

Folosind acest „model" de polimer, reacția de desprindere a moleculelor mici de-a lungul lanțului polimeric, poate fi considerată ca o reacție de depolimerizare a „polimerului prins", $(H\Phi)_n$, de pe polimerul suport dienic —⋯— $-[CH{=}{=}CH]_n$ —⋯— cu același grad de polimerizare. În timpul

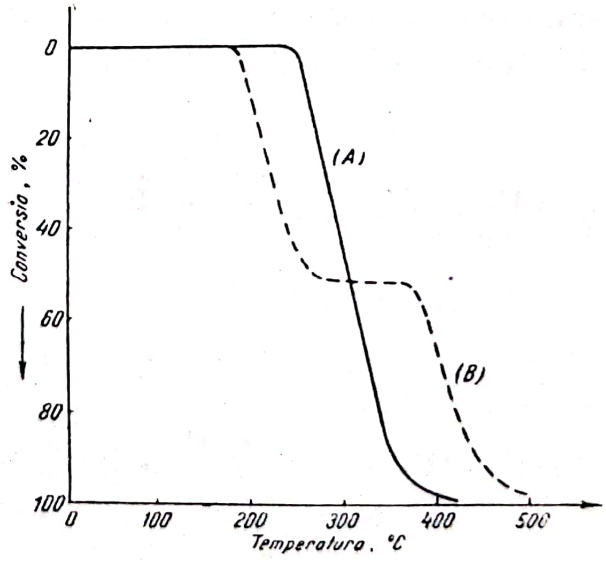


Fig. VII-5. Termograme pentru degradarea polimerilor prin depolimerizare (*A*) și prin eliminarea de molecule mici de-a lungul lanțului principal (*B*).

Scanned with OKEN Scanner

procesului de „depolimerizare a polimerului prins", care are loc la temperaturi mai joase, se modifică doar gradul de polimerizare al acestuia, „polimerul suport" dienic rămînînd practic neschimbat (se poate modifica doar gradul de ramificare datorită reacţiilor de transfer al lanţului şi a celor de recombinare). Abia la temperaturi mai înalte va începe şi degradarea lanţului principal (a polimerului suport).

În baza modelului de reacţie formulat devine posibilă o extindere a cineticii de depolimerizare cu legile ei discutate mai sus şi asupra proceselor de degradare a polimerilor prin desprinderea unor molecule mici de pe lanţul macromoleculelor principal.

Spre deosebire însă de procesele de depolimerizare, care se desfăşoară într-o singură etapă, procesele de degradare prin eliminare de molecule mici decurg în două etape. La temperaturi mai joase intervine doar desprinderea moleculelor mai mici şi abia la temperaturi mai mari începe şi ruperea lanţului macromolecular principal.

Acest lucru se poate pune în evidenţă mai ales în cazul cînd se urmăreşte conversia polimerului în funcţie de temperatură (Fig. VII-5).

În afară de aceste două tipuri de reacţie de degradare termică a polimerilor există şi procese de destrucţie care decurg cu ruperea lanţului principal, fără ca totuşi să se regenereze monomerul, ca de exemplu în cazul polietilenei, polipropilenei, poliacrilatului de metil etc. În aceste cazuri este mai dificil să se facă aprecieri privind mecanismul de reacţie, cu toate că probabilitatea de desfăşurare în lanţ a acestor procese este foarte mare.

Prin urmare, fără o analiză minuţioasă a produşilor de reacţie şi studii cinetice amănunţite este întotdeauna foarte riscant de a postula un anumit mecanism pentru procesul de destrucţie termică a polimerilor.

BIBLIOGRAFIE

1. — H. Gunesch şi I. A. Schneider, Die Makromolek. Chemie, *125*, 213 (1969)
2. — Iudita Mureşan, „Chimia Macromoleculelor", Edit. didactică şi pedagogică; Bucureşti, 1967, Cap. V, p. 27.
3. — S. W. Benson, „The Foundations of Chemical Kinetics", McGraw-Hill; New York, 1960, p. 605.
4. — Iudita Mureşan (lucrarea citată[2], p. 19—54).
5. — J. P. Flory, „Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press; Ithaca, New-York, 1953, p. 318.
6. — F. R. Mayo şi F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., *66*, 1594 (1944).
7. — T. Alfrey şi G. Goldfinger, J. Chem. Phys. *12*, 205 (1944).
8. — T. Alfrey şi C. C. Price, J. Polymer Sci., *2*, 101 (1947).
9. — E. Merz, T. Alfrey şi G. Goldfinger, J. Polymer Sci., *1*, 75 (1946).
10. — G. E. Ham, J. Polymer Sci, *45*, 169 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

11. – T. Alfrey și G. Goldfinger, J. Chem. Phys., *12*, 322 (1944).
12. – G. Walling și E. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., *67*, 1774 (1945).
13. – S. L. Madorsky „Thermal Degradations of Organic Polymers" Intersci. Publ.; New-York (1964).
14. – R. Simha, L. A. Wall și colaboratori, J. Polymer Sci., *5*, 615 (1950); *6*, 39 (1951), J. Phys, Chem. *56*, 707 (1952); J. Chem. Phys. *29*, 894 (1958)
15. – R. H. Boyd, J. Polymer. Sci *49*, 81 (1961), J. Chem. Phys., *31*, 321 (1959), Dissertation (manuscris).
16. – A. C. Biró și I. A. Schneider, Simpozion „Evaluarea parametrilor cinetici din curbe termogravimetrice", Budapest, (1972).

Scanned with OKEN Scanner

VIII. CINETICA REACŢIILOR ÎN FAZĂ SOLIDĂ (DESCOMPUNEREA SUBSTANŢELOR SOLIDE)

Prin reacţii în fază solidă se înţeleg de obicei procese de descompunere a solidelor (o parte a produşilor de descompunere fiind volatili), reacţii dintre solide şi reacţii ale solidelor cu substanţe lichide sau gazoase.

În toate aceste procese pot juca un rol hotărîtor fenomenele de transport, dintre care amintim în primul rînd difuzia şi conductibilitatea termică.

O caracteristică esenţială a reacţiilor în fază solidă o constituie destrucţia totală în timpul procesului a fazei specifice reactantului şi formarea fazei noi, caracteristică produşilor de reacţie. Din această cauză, reacţia se propagă adeseori pornind de la „nuclee" de produs de reacţie, care apar pe suprafaţa reactantului. Atît numărul nucleelor, cît şi suprafaţa lor se măresc în timpul procesului chimic, iar viteza globală a reacţiei poate depinde şi de aceste mărimi. Din această cauză curbele cinetice pentru reacţiile în fază solidă sînt adeseori foarte complicate şi nu pot fi redate printr-o singură funcţie matematică. Astfel noţiunile de molecularitate sau ordin de reacţie au o aplicabilitate restrînsă în cazul reacţiilor în fază solidă şi nu pot fi utilizate pentru clasificarea acestora.

Însăşi molecula este o entitate greu de definit pentru unele solide, iar concentraţia reactanţilor poate varia nu numai în timp, dar şi cu poziţia spaţială, datorită propagării reacţiei pornind de la nucleele de produs de reacţie.

Din această cauză noţiunea de ordin de reacţie se foloseşte doar formal, ca o extindere de limbaj, pentru exprimarea analitică a vitezei de reacţie în funcţie de cantitatea de reactant, fiind adeseori dependentă şi de forma geometrică a particulelor solide.

În funcţie de natura procesului determinant de viteză, se poate încerca o clasificare a proceselor în faza solidă, menţionîndu-se însă că nu este singura clasificare întîlnită în literatura de specialitate. Această clasificare face deosebirea între procese în care produsul solid de reacţie poate avea sau nu proprietăţi catalitice, procesul de transformare chimică început la suprafaţa solidului, propagîndu-se sub formă de front de reacţie spre interior. Procesul determinant de viteză poate fi în acest caz sau fenomenul de formare sau de creştere a noii faze solide, sau difuzia şi transportul materiei în fază solidă sau însăşi procesul de transformare chimică.

La o a doua clasă de reacţii, viteza procesului este controlată de apariţia şi ramificarea unor fisuri în fază solidă, ca urmare a tensiunii create la formarea

Scanned with OKEN Scanner

noii faze, iar propagarea reacției are loc în direcția preferențială de-a lungul fisurilor.

În general nu se poate face responsabil un singur tip de proces elementar pentru mecanismul reacțiilor în fază solidă, deoarece viteza de reacție depinde nu numai de desfășurarea procesului chimic, dar și de transportul de masă și de căldură cît și de tensiunile electrice, calorice și mecanice create. Posibilitatea desfășurării transportului de masă (și de electricitate) cît și propagarea tensiunii create la formarea fazei noi sînt legate de prezența unor defecte în fază solidă, astfel că teoriile cinetice ale proceselor în fază solidă țin seamă de tipul și mobilitatea acestor defecte [1].

Dintre procesele în fază solidă cărora le-au fost consacrate un număr impresionant de studii experimentale și teoretice, menționăm în primul rînd procesele de oxidare ale metalelor și procesele de descompunere endotermă ale solidelor. Numărul mare de studii efectuate se explică și prin aceea că transformarea chimică poate fi urmărită relativ ușor pe cale gravimetrică sau prin analiza produșilor volatili de reacție (aplicîndu-se metode manometrice și de termovolatilizare).

În dorința de a prezenta și discuta exemple semnificative și ținînd seama de dificultățile întîmpinate în clasificarea proceselor chimice în fază solidă, ne vom opri în cele ce urmează mai ales asupra reacțiilor endoterme de descompunere.

Studiile experimentale arată că este destul de greu de a cuprinde prin aceeași lege cinetică un număr mai mare de reacții de descompunere în fază solidă. Ținîndu-se seama de dificultățile întîmpinate în specificarea concentrației reactantului, se preferă în general exprimarea adimensională a vitezei de reacție, în funcție de fracțiunea, respectiv de gradul de transformare al reactantului descompus, α.

Ecuațiile de viteză diferențiale empirice pot fi redate în acest caz sub forma generală :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1-\alpha)^n \qquad \text{(VIII-1)}$$

unde exponenții m și n pot avea orice valoare întreagă sau fracționară. Exponentul m ține seamă de caracterul autocatalitic al proceselor de descompunere în fază solidă și va fi egal cu zero în cazul reacțiilor, în care produșii nu exercită o acțiune catalitică asupra vitezei de reacție.

Mulți autori preferă redarea integrală a legilor cinetice, care pot fi cuprinse în expresia generală :

$$\alpha = k \cdot t^n \qquad \text{(VIII-2)}$$

Legile cinetice cu $n>1$ se interpretează și se explică adesea în funcție de viteza de apariție sau de creștere a nucleelor, descompunerea începînd în acest caz în anumite puncte preferențiale ale suprafeței solidului, numite „nuclee" sau „germeni", de unde se propagă în masa reactantului, amintind prin aceasta procesul de cristalizare. Această propagare, după cum s-a arătat, poate avea loc sau într-un front compact sau de-a lungul unor fisuri, în funcție de tensiunile create la formarea noii faze solide.

Valori ale exponentului $n<1$ sugerează obișnuit influențe ale fenomenelor de transport (și în primul rînd ale difuziei) sau ale defectelor de rețea sau electronice ca stări intermediare.

Scanned with OKEN Scanner

Legile integrale pentru reacțiile în fază solidă sînt foarte variate și au la bază un număr mare de mecanisme de reacție, iar experimental s-a stabilit că valorile exponentului n variază între 22,8 și 0,125 [1].

O tratare amănunțită a acestor legi și explicarea lor teoretică se întîlnește mai ales în lucrările lui Garner, Jacobs și Tompkins [2]. De asemenea merită să fie amintite aici studiile lui Young [3], Jost [4], Hedvall [5], Roghinski și Pavlincenko [6] etc.

Ținîndu-se seama că observațiile experimentale microscopice au arătat că procesul de reacție în fază solidă începe în anumite puncte de pe suprafața reactantului, și că formarea particulelor de produs, avînd volumul molecular și structura cristalină diferită, poate produce o tensionare și deformare locală, fiind uneori însoțită și de apariția de fisuri în structura solidului, există o posibilitate de formulare teoretică a legilor cinetice stabilite experimental.

Datorită tensiunii implicate la apariția noii faze, germenii mici de produs vor tinde să dispară, retransformîndu-se în reactant, cu excepția cazului în care fluctuațiile energetice locale favorizează formarea de noi molecule de produs de reacție și depășirea unei anumite densități locale critice.

După ce germenii au depășit această dimensiune critică, creșterea lor poate deveni spontană. Rezultă deci că atingerea dimensiunii critice a germenilor noi de produs implică învingerea unei bariere de potențial. Întrucît creșterea germenilor este legată atît de aportul de materie, cît și de o transformare chimică, nici ea nu poate fi considerată un proces anenergetic, chiar dacă energia necesară desfășurării acestui proces este cu mult mai mică decît energia de activare a germinării. Cu cît diferența dintre energia de activare a germinării și a creșterii germenilor este mai mare, cu atît caracterul autocatalitic al reacției în fază solidă este mai pronunțat, deoarece în acest caz procesul lent de apariție a germenilor va fi urmat de o creștere rapidă a acestora.

În ceea ce privește formarea germenilor se poate admite că aceștia rezultă sau într-o singură etapă prin descompunerea unei molecule de reactant, cînd viteza de nucleație este dată de o lege exponențială de forma [7]

$$\frac{dN}{dt} = kN_0 \exp(-kt) \qquad \text{(VIII}-3a\text{)}$$

N fiind numărul nucleelor existente la momentul t și N_0 numărul pozițiilor superficiale favorabile pentru nucleație, sau în mai multe etape succesive, ca rezultat al descompunerii mai multor molecule de reactant. Viteza de apariție a nucleelor este dată în acest caz de o expresie de tipul:

$$\frac{dN}{dt} = D\beta t^{\beta-1} \qquad \text{(VIII}-3b\text{)}$$

unde D este o constantă și β numărul etapelor succesive de nucleație.

Ținînd seama că creșterea germenilor poate decurge sau cu viteză constantă sau cu viteze diferite după cele trei direcții spațiale, se poate evalua volumul germenilor formați în timpul procesului.

Întrucît gradul de descompunere, ca parametru accesibil determinărilor experimentale este proporțional cu volumul germenilor formați, rezultatele teoretice pot fi confruntate și verificate cu ajutorul rezultatelor experimentale. Totuși confirmarea ecuațiilor teoretice prin rezultatele experimentale din păcate nu constituie o verificare univocă a premizelor inițiale, deoarece expe-

Scanned with OKEN Scanner

rienţa arată că aceleaşi rezultate experimentale pot confirma ecuaţii deduse în baza unor ipoteze teoretice diferite.

În ceea ce priveşte influenţa difuziei şi a proceselor de transport, ea va fi cu atît mai pronunţată, cu cît stratul de produs nou solid este mai gros şi mai compact, astfel că în general actul chimic va fi determinat de viteză numai la începutul reacţiei chimice în fază solidă.

Rezistenţa la difuzie în cazul proceselor în fază solidă se poate aprecia din valoarea raportului :

$$r = \frac{M_p/\rho_p}{M_r/\rho_r} \qquad \text{(VIII–4)}$$

unde M_r, M_p şi ρ_r, ρ_p reprezintă respectiv masele moleculare şi densităţile reactantului şi produsului de reacţie. Valori $r<1$ indică că stratul de produs este relativ puţin voluminos, astfel încît nu poate asigura o acoperire totală a reactantului, influenţa difuziei şi a transportului fiind neglijabile. În cazul opus, la formularea teoretică a legilor cinetice pentru desfăşurarea proceselor în fază solidă trebuie luate în consideraţie şi procesele de difuzie şi de transport.

Una dintre metodele de studiu utilizată în măsură crescîndă mai ales pentru studiul reacţiilor de descompunere a solidelor este metoda termogravimetrică neisotermă. În cele ce urmează se va discuta posibilitatea de utilizare a acestei metode pentru studii cinetice în faza solid-gaz.

VIII.1. METODA TERMOGRAVIMETRICĂ PENTRU STUDIUL PROCESELOR ÎN FAZA SOLIDĂ

La discuţia metodelor de studiu ale cineticii proceselor chimice, s-a arătat că ecuaţia generală de viteză poate fi transformată într-o expresie aplicabilă pentru studiul gravimetric al reacţiilor în faza solidă în care se urmăreşte variaţia greutăţii probei în timp :

$$\frac{dW_t}{dt} = k_n W_r^n \qquad \text{(II–5)}$$

dacă notăm prin W_∞ pierderea de greutate a probei solide la sfîrşitul unei etape a procesului de degradare şi prin W_t pierderea la timpul t. În acest caz diferenţa $(W_\infty - W_t) = W_r$, reprezintă greutatea probei la un moment dat al reacţiei, angrenată în proces, proporţională cu concentraţia reactanţilor, participanţi în procesul chimic respectiv.

Ţinînd seama că W_∞ reprezintă totodată şi o măsură pentru cantitatea de probă transformată la sfîrşitul procesului chimic, raportul $\frac{W_t}{W_\infty} = \alpha$, va caracteriza gradul de transformare la un moment dat al reacţiei, astfel că se poate folosi şi o ecuaţie de viteză adimensională pentru exprimarea cinetică a proceselor în fază solidă :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n (1-\alpha)^n \qquad \text{(VIII–5)}$$

Scanned with OKEN Scanner

care în general este preferată, datorită dificultăților întîmpinate în specificarea concentrației solidelor.

Menționăm că metodele gravimetrice de studiu al reacțiilor în fază solidă nu pot fi utilizate decît în cazul cînd intervin și componenți volatili, adică sau în cazul reacțiilor de descompunere a solidelor cu eliminare de produși volatili:

$$A_s \rightarrow B_s + C_{gaz} \uparrow \qquad (VIII-6\,a)$$

cînd se observă o scădere în greutate, sau în cazul unor reacții dintre solide și gaze (de exemplu oxidarea metalelor)

$$A_s + C_{gaz} \downarrow \rightarrow B_s \qquad (VIII-6\,b)$$

cînd intervine o creștere a greutății probei solide.

Studiile experimentale au arătat că majoritatea reacțiilor de descompunere a solidelor, dar și multe reacții de oxidare a metalelor decurg în mai multe etape, care au loc la temperaturi diferite, astfel că în ultimul timp se preferă în locul studiilor izoterme, studii termogravimetrice neizoterme care înlesnesc o identificare a diferitelor etape ale reacțiilor în sistemul solid-gaz. Preferința aceasta se explică prin dezvoltarea și perfecționarea impetuoasă a aparaturii termogravimetrice pentru studiul reacțiilor în fază solidă, dar și prin dezvoltarea unor metode de calcul a parametrilor cinetici respectivi.

Presupunînd utilizarea unei viteze de încălzire constante $\frac{dT}{dt} = a°/\text{min}$ și că reacția în fază solidă ascultă de legea lui Arrhenius, ecuația de viteză gravimetrică se poate reda sub forma:

$$\frac{dW_T}{dT} = \frac{A}{a} \exp(-E/RT)\, W_r^n \qquad (VIII-7)$$

în care viteza de reacție $\frac{dW_T}{dT}$ este exprimată obișnuit în mg/grad. *Ecuația (VIII—7) reprezintă legea de bază a metodelor cinetice gravimetrice neizoterme de interpretare a reacțiilor în fază solidă. Aplicarea ecuației termogravimetrice de viteză presupune o verificare prealabilă dacă procesul chimic este cel determinant de viteză și că pot fi neglijate procesele de nucleație și efectele de difuzie, de transport termic, etc.*

Folosind expresia adimensională a ecuației de viteză în funcție de gradul de transformare, α, și separînd variabilele

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = F(\alpha) = \int \frac{A}{a} \exp(-E/RT)\, dT \qquad (VIII-8)$$

se observă că integrarea ecuației termogravimetrice fundamentale întîmpină o serie de dificultăți serioase.

Pe de o parte, integrala de transformare $F(\alpha)$ nu este rezolvabilă, decît dacă se cunoaște „ordinul de reacție", n, ceea ce conform celor arătate, nu este atît de simplu în cazul reacțiilor în fază solidă, astfel că se impun metode laborioase de aproximare matematică. Pe de altă parte integrala de temperatură

$$I(T) = \int \frac{A}{a} \exp(-E/RT)\, dT \qquad (VIII-8\,a)$$

Scanned with OKEN Scanner

nu este o integrală directă, şi prin urmare nu se pot utiliza decît soluţii aproximative. Suplimentar poate varia energia de activare în timpul procesului de descompunere în condiţiile neizoterme ale termogravimetriei, atunci cînd reacţia decurge după un mecanism complex sau dacă acesta se schimbă datorită creşterii temperaturii sistemului [8]. De asemenea se pot întîmpina o serie de dificultăţi în menţinerea constantă a vitezei de încălzire în proba solidă, mai ales în cazul reacţiilor însoţite de efecte calorice însemnate [9], evidenţiate de vîrfuri exo- sau endoterme în diagramele DTA, care indică o diferenţă între temperatura programată a cuptorului şi temperatura probei solide care suferă transformarea chimică.

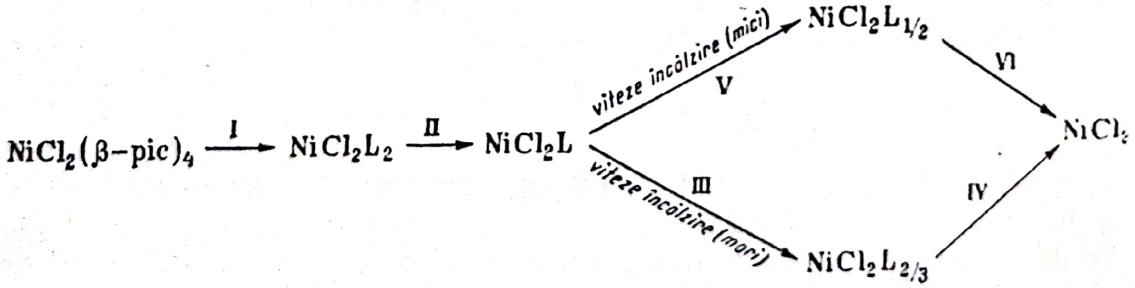
Din această cauză se va putea realiza cu greu şi un program parabolic de încălzire, $\frac{dT}{dt} = bT$ propus de Fătu pentru obţinerea unei integrale de temperatură directe [7]. De aceea unii autori preferă utilizarea unei ecuaţii diferenţiale de ordin 2 pentru exprimarea vitezei de reacţie [9a].

Ţinînd seama de aceste dificultăţi întîmpinate în aplicarea ecuaţiei termogravimetrice fundamentale pentru evaluarea parametrilor cinetici specifici ai reacţiilor în faza solid-gaz, se întîlnesc în literatura de specialitate o serie de propuneri de metode de calcul, care în general pot fi clasificate, în funcţie de faptul dacă folosesc ecuaţia termogravimetrică de viteză în forma ei diferenţială (VIII–7) sau integrală (VIII–8), în metode de calcul diferenţiale şi integrale [10].

Înainte de a prezenta o discuţie critică a acestor metode de evaluare a parametrilor cinetici din date termogravimetrice, vom acorda o atenţie mărită observaţiilor experimentale care atestă că parametrii cinetici pot fi influenţaţi atît de gradul de transformare, cît şi de viteza de încălzire [8].

Dacă influenţa vitezei de încălzire asupra domeniului de temperatură în care are loc descompunerea substanţelor solide era demult cunoscută [11], indicaţii privind dependenţa proceselor de descompunere şi a parametrilor cinetici de această mărime au apărut cu mult mai tîrziu în literatura de specialitate.

Astfel Hurduc şi colaboratorii [12] găsesc că degradarea termică a complecşilor picolinici ai clorurii de nichel (II) decurge diferit în funcţie de viteza de încălzire, ca de exemplu la descompunerea complexului β - picolinic, care se desfăşoară după cum urmează:



(VIII–9)

Subliniem că complecşii intermediari $NiCl_2$ (β-pic.)$_{1/2}$ şi $NiCl_2$ (β-pic.)$_{2/3}$ au fost separaţi, analizaţi şi caracterizaţi roentgenografic, confirmîndu-se că este vorba de doi intermediari cu structură chimică şi cristalografică diferită.

Scanned with OKEN Scanner

Influența vitezei de încălzire și a gradului de transformare asupra parametrilor cinetici ai proceselor de degradare, au fost observate mai ales la reacțiile de degradare termică a polimerilor (8, 13, 14), chiar dacă unii din autorii lucrărilor citate nu au insistat asupra acestor aspecte ale problemei.

Pentru exemplificare se prezintă în tabela VIII-1 valorile energiei de activare, evaluate după metode de calcul diferite, pentru dehidroclorurarea în aer a PVC-ului în condiții termogravimetrice neizoterme, folosind viteze de încălzire diferite.

Tabela VIII-1

Dehidroclorurarea în aer a PVC-ului în condiții termogravimetrice [8a]

Viteza de încălzire (°/min.)	Energia de activare, kcal/mol.		
	Metode Reich [15]	Freeman-Carroll [16]	Coats-Redfern [17]
2,125	72,3	72,3	72,4
3,20	71,9	70,5	69,6
4,35	66,3	69,2	67,9
12,78	59,0	58,2	59,5
18,32	50,4	49,2	51,0

Influența gradului de transformare asupra energiei de activare a degradării termice în aer a α-celulozei în condiții termogravimetrice este demonstrată în figura VIII.1, iar pentru piroliza în vid a politetrafluoretilenei (flouropak) în figura VIII.2.

Fiind posibile explicații diferite pentru influența gradului de transformare și a vitezei de încălzire asupra parametrilor cinetici, studiile cinetice termogravimetrice neizoterme trebuiesc abordate cu mare atenție pentru a putea caracteriza procesele de degradare termică a substanțelor solide [21].

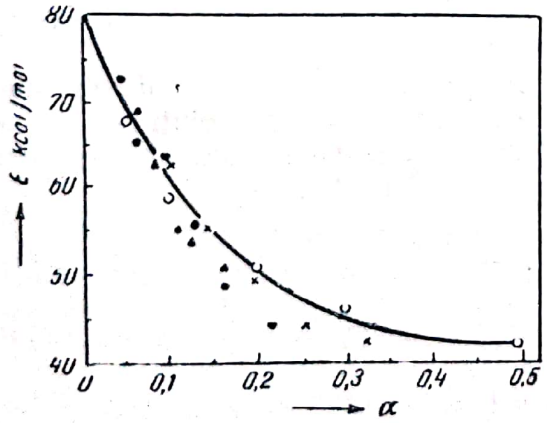


Fig. VIII-1. Variația energiei de activare a celei de a doua trepte de degradare termogravimetrică neizoterme în aer a α-celulozei [13a]

Calcule după metoda „suprafețelor" [18] (pentru ● — 2,4, ○ — 4,8 și ▲ — 12,4°/min.) și X — metoda Flynn-Wall [19].

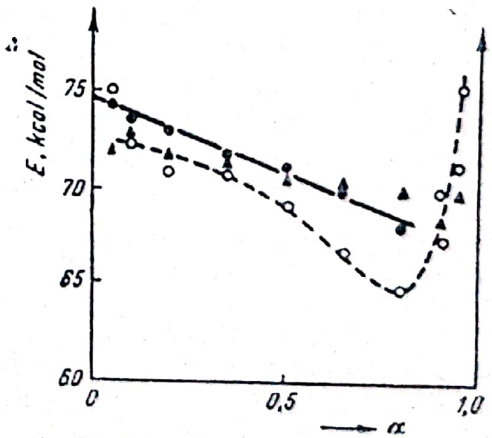


Fig. VIII-2. Variația energiei de activare a pirolizei în vid a politetrafluoretilenei [14d]. Calcule după metoda diferențială (0), Flynn-Wall (●) și Doyle (▲).

Astfel una din explicațiile posibile admite o modificare a mecanismului de reacție datorită creșterii temperaturii în timpul procesului de degradare, fie în urma trecerii reacției din domeniul difuziei în domeniul cinetic sau viceversa, fie în urma activării și a altor legături chimice, ceea ce favorizează desfășurarea unor noi procese chimice. Viteza de încălzire va accentua tendința de modificare a mecanismului de reacție cu gradul de transformare, întrucît, procesul atinge mai repede domeniul temperaturii mai înalte.

A doua explicație se bazează pe observația că în condiții termogravimetrice este puțin probabilă instalarea unei stări staționare de reacție, dacă procesul decurge după un mecanism de reacție în lanț, ca de exemplu în cazul reacțiilor de degradare a polimerilor prin depolimerizare sau cu eliminare de molecule mici prin desprindere de-a lungul lanțului polimeric principal. Atît în primul caz, cît și în cel de al doilea caz, se poate da o explicație plauzibilă pentru modificarea energiei de activare cu gradul de transformare.

Astfel în cazul reacțiilor de degradare a polimerilor de exemplu, care decurg după un mecanism de reacție în lanț, vom putea deosebi în condiții termice dinamice trei etape ale procesului de descompunere termică.

1. – Pînă la maximul vitezei de reacție va fi valabilă condiția $W_0 > W_t$.
2. – La maximul vitezei de degradare avem $W_0 = W_t$, adică aparent există condiții cvasistaționare de reacție.
3. – După maximul vitezei de reacție va fi valabil

$$W_0 < W_t. \qquad \text{(VIII – 10)}$$

Spre deosebire însă de condițiile izoterme cînd starea staționară a reacției, caracterizată de o viteză de reacție maximă, se extinde asupra unui domeniu mare de transformare, în condițiile neizoterme de reacție, această stare se referă la un singur punct al procesului de transformare, predominînd stările nestaționare ale procesului. Prin aceasta se explică o serie de particularități ale cineticii neizoterme la procesele chimice care decurg după un mecanism de reacție complicat (reacții în lanț, succesive, paralele, etc.)

Ca o primă consecință, energia de activare a procesului complicat de degradare va avea o semnificație bine definită doar la maximul vitezei de degradare, cînd este îndeplinită condiția de staționaritate.

Referindu-ne de exemplu la un proces de depolimerizare prin inițiere statistică, lanț cinetic scurt și întrerupere pătratică, conform soluțiilor limită discutate de Boyd și redate în tabelul (VII – 6), energia de activare va avea la maximul vitezei de reacție semnificația bine definită:

$$(E)_M = \frac{I}{2} + \left(D - \frac{T}{2}\right) \qquad \text{(VIII – 11)}$$

unde I reprezintă energia de activare a reacției de inițiere, D – a procesului de descreștere și T a celui de terminare.

Pînă la atingerea maximului de viteză, conform teoriei generale a reacțiilor în lanț, concentrația radicalilor va crește pînă la realizarea concentrației maxime după o lege exponențială de forma:

$$[\dot{R}] = \Delta\tau W_0 \, [1 - \exp(-t/\Delta\tau)] \qquad \text{(V – 35 } a\text{)}$$

în care, după cum se știe, W_0 reprezintă viteza reacției de inițiere și $\Delta\tau$, durata de viață medie a radicalilor.

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd începutul reacției, cînd $t \to 0$, se obține pornind de la expresia (V−35 *a*), prin dezvoltarea exponențialei în serie

$$[\dot{R}] = W_0 t \qquad \text{(VIII−12)}$$

care indică o creștere liniară a concentrației radicalilor la începutul reacției. Corespunzător și viteza inițială de reacție va prezenta la începutul procesului de depolimerizare o creștere liniară în timp sau cu temperatură:

$$\left(\frac{d\,[M]}{dt}\right)_{\alpha \to 0} = k_d W_0\,[P]\,t \qquad \text{(VIII−13)}$$

respectiv:

$$\left(\frac{d\,[M]}{dT}\right)_{\alpha \to 0} = k'_d W_0\,[P]\,T \qquad \text{(VIII−13 } a\text{)}$$

Ținînd seama de expresia (VIII−13), rezultă pentru începutul reacției, cînd $t \to 0$, următoarea semnificație pentru energia de activare:

$$(E)_{\alpha \to 0} = I + D \qquad \text{(VIII−14)}$$

care ne arată că în decursul reacției de depolimerizare în condiții termic dinamice energia de activare variază cu gradul de transformare, $E = E(\alpha)$ scăzînd, în cazul mecanismului admis, de la valoarea inițială $(I+D)$ spre valoarea caracteristică stării staționare $\left(\frac{I}{2} + D - \frac{T}{2}\right)$.

Luînd în considerare această observație privind posibila dependență a energiei de activare de gradul de transformare în cazul degradării solidelor în condiții neizoterme, atunci cînd procesul de degradare este complex, se poate face o discuție critică a metodelor de evaluare a parametrilor cinetici, prezentate în literatura de specialitate.

Dintre metodele diferențiale se poate acorda o anumită atenție metodei Freeman-Carroll [16], bazată pe ecuația diferențială (VIII−7) din care rezultă după logaritmare și făcîndu-se diferențe între determinări apropiate, relația:

$$\frac{\Delta\left(\log \frac{dW_T}{dT}\right)}{\Delta\,(\log W_r)} = n - \frac{E}{2.303\,R}\,\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\,(\log W_r)} \qquad \text{(VIII−15)}$$

În coordonatele respective, expresia (VIII−15) conduce la o dreaptă, din care se pot deduce valorile parametrilor cinetici corespunzători, după cum se observă în figura VIII-3, în care sînt prezentate dreptele Freeman-Carroll pentru degradarea termică a $NiCl_2$ $(\beta\text{-pic.})_4$, redată de șirul de reacții (VIII−9).

Metoda Freeman-Carroll va fi aplicabilă și în cazul cînd intervine o variație a energiei de activare cu gradul de transformare, cu condiția ca diferențele, Δ, să fie făcute între puncte suficient de apropiate, astfel ca să devină neglijabilă o eventuală variație a energiei de activare. În acest caz va fi însă suficient de greu de a găsi și o semnificație fizică pentru această „energie de activare" calculată după metoda Freeman-Carroll.

Ținînd pe de altă parte seama de semnificația bine definită a energiei de activare, calculată pentru maximul vitezei de reacție în cazul proceselor complexe

Scanned with OKEN Scanner

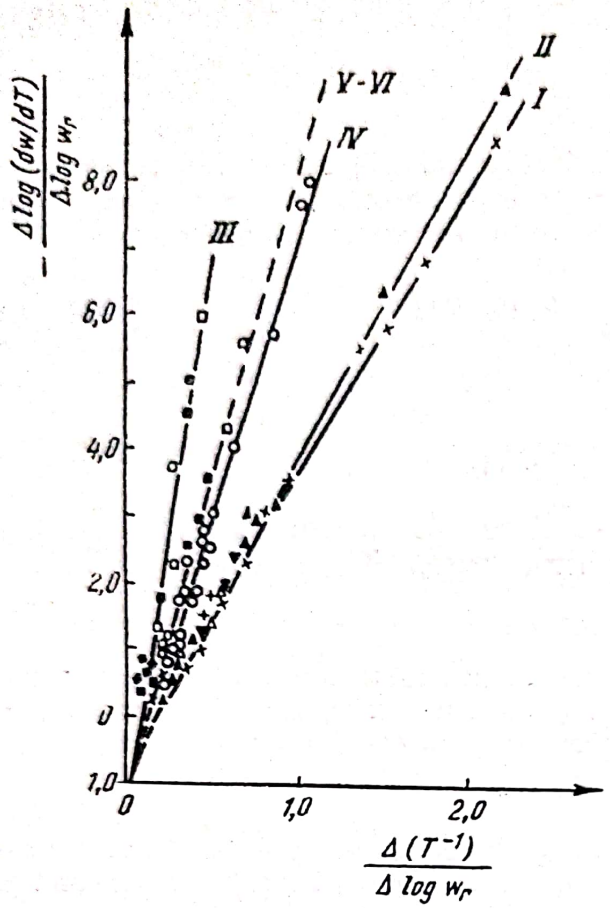


Fig. VIII-3. Digrama Freeman-Carroll pentru degradarea $NiCl_2$ (β-pic)$_4$.

Viteza de încălzire: 12,4°/min. (I, E=18,8; II — 20,6; III — 60,4 și IV — 37,3 kcal/mol); 1,35 °C/min. (I, E=18,8; II — 20,6; V — 39,6 și VI — 39,6 kcal/mol). Ordinea etapelor de degradare este în conformitate cu șirul de reacții VIII-9.

de descompunere, se subliniază că pornind de la ecuația diferențială, se poate deduce din condiția de maximum de viteză,

$$\left(\frac{d^2 W_T}{dT^2}\right)_M \equiv 0$$

relația:

$$n = \left(\frac{E}{R}\right) \frac{W_M}{T_M^2 \left(\frac{dW_T}{dT}\right)_M}$$

care permite o corelare a energiei de activare cu ordinul global de reacție și poate fi recomandată mai ales pentru verificarea parametrilor cinetici obținuți pe altă cale. Pankov și Slonimski [22] au propus expresia dedusă pentru calculul energiei de activare din datele corespunzătoare maximului de viteză în ipoteza că se cunoaște ordinul global de reacție.

Dintre celelalte metode diferențiale, mai merită să fie amintite doar metodele lui Chatteryeé [23], care folosește cantități de probă diferite la aceeași viteză de încălzire și a lui Anderson [24] care recomandă utilizarea unor viteze de încălzire diferite, pentru aceeași cantitate de probă, pentru a se putea formula mai multe ecuații diferențiale de tipul (VIII−7) în vederea evaluării parametrilor cinetici ai reacției.

Trebuie totuși subliniat că în conformitate cu observațiile experimentale, procesul degradării solidelor poate fi influențat atît de mărimea probei, cît și de viteza de încălzire, astfel că aplicarea metodelor diferențiale ale lui Chatteryeé și Anderson trebuie făcută cu foarte mare atenție.

În ceea ce privește metodele integrale de evaluare a parametrilor cinetici pentru reacțiile de descompunere a solidelor în condiții neizoterme, în principiu nu vor putea fi utilizate decît acele metode, care permit o urmărire a unei eventuale dependențe a acestora de gradul de transformare.

Cu toate că există numeroase propuneri pentru rezolvarea integralei exponențiale de temperatură, două dintre metodele sugerate merită o atenție deosebită: așa-numita „metoda suprafețelor" a lui Reich [18] și metoda lui Flynn-Wall [19].

Scanned with OKEN Scanner

Reich recomandă o integrare grafică a integralei exponențiale de temperatură (VIII – 8 *a*),

$$I(T) = \int_a^A \exp(-E/RT)\, dT$$

prin reprezentarea gradului de transformare, α, în funcție de temperatură. Evaluînd suprafețele sub curba rezultată pentru grade de transformare diferite, se poate calcula energia de activare corespunzătoare diferitelor grade de transformare din expresia:

$$E = \log\left(\frac{S_{a_1} + S_{a_2}}{S_{a_1}}\right)\frac{2{,}303\, T_1 T_2}{T_2 - T_1} \qquad \text{(VIII – 16)}$$

care nu impune o constanță a energiei de activare sau a vitezei de încălzire în timpul procesului.

De asemenea nu interesează nici ordinul de reacție, cu excepția cazului cînd ordinul de reacții este egal cu unitatea, deoarece în acest caz reprezentarea grafică trebuie făcută în coordonatele log α – temperatură.

Flynn și Wall pornesc de la soluția lui Doyle [20] a integralei de temperatură $I(T)$

$$I(T) = \frac{A}{a}\left(\frac{E}{R}\right)\exp\left[P(E/RT)\right] \qquad \text{(VIII – 17)}$$

unde funcția:

$$P(E/RT) \cong -2{,}135 - \frac{E}{2{,}303\ RT}$$

dacă $E/RT > 15$, ceea ce este valabil pentru majoritatea reacțiilor de descompunere termică a solidelor.

Folosind această soluție se poate formula expresia:

$$\log F(\alpha) = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log\ a - \frac{E}{2{,}3\,RT} - 2{,}135 \qquad \text{(VIII – 17 } a\text{)}$$

care a fost propusă de Doyle ca atare pentru evaluarea parametrilor cinetici în ipoteza constanței acestora.

Flynn și Wall recomandă utilizarea unor viteze de încălzire diferite și aplicarea relației Doyle (VIII – 17 *a*) pentru grade de transformare, α, identice, obținîndu-se astfel expresia:

$$\frac{d(\log a)}{d(T^{-1})} \cong -\frac{E}{2{,}303\,R} \qquad \text{(VIII – 18)}$$

care a fost propusă de autori pentru evaluarea parametrilor cinetici atunci cînd energia de activare rămîne constantă în timpul procesului de degradare, ceea ce este valabil numai în cazul proceselor chimice simple, cînd nu este posibilă o modificare a mecanismului de reacție.

În acest caz particular se obține pentru grade de transformare diferite o familie de drepte paralele. Cu cît energia de activare a procesului de degradare termică este mai redusă, cu atît va fi mai mică și panta dreptelor obținute, în conformitate cu relația (VIII – 18), cauzînd astfel o deplasare mai pronunțată a

Scanned with OKEN Scanner

domeniului de degradare spre temperaturi mai înalte cu creşterea vitezei de încălzire. Astfel cunoscuta deplasare a domeniului de degradare cu viteza de încălzire [11], apare ca o consecinţă logică a existenţei energiei de activare a proceselor chimice în condiţii neizoterme.

Metoda Flynn-Wall permite însă totodată şi o apreciere a unor posibile modificări ale mecanismului de reacţie sau a desfăşurării complexe a proceselor de degradare termică, posibilităţi care însă nu au fost întrevăzute de autorii metodei.

Independenţa energiei de activare de gradul de transformare se observă de exemplu în cazul degradării termice în condiţii neizoterme a unor complecşi anorganici ca de pildă în cazul complexului $NiBr_2(\beta\text{-picolin})_4$, care spre deosebire de descompunerea complexului corespunzător cu $NiCl_2$ (v. relaţia VIII—9) decurge unitară în etapele următoare, indiferent de viteza de încălzire.

$$NiBr_2\,(\beta\text{-pic})_4 \rightarrow NiBr_2L_2 \rightarrow NiBr_2L \rightarrow NiBr_2L_{2/3} \rightarrow NiBr_2 \quad (VIII-9\,a)$$

Această independenţă a parametrilor cinetici de viteza de încălzire este confirmată de diagrama Freeman-Carroll redată în figura VIII-4 pentru prima treaptă de degradare a complexului. Constanţa energiei de activare în cazul degradării complexului $NiBr_2\,(\gamma\text{-pic})_4$ rezultă din diagrama Flynn-Wall redată în figura VIII-5, confirmîndu-se prin aceasta un mecanism unitar de descompunere termică. Valoarea energiei de activare (de 15 kcal/mol) este însă cu ceva mai mică, decît cea evaluată din diagrama Freeman-Carroll.

În schimb, modificarea mecanismului de reacţie în cazul degradării termice a complexului $NiCl_2\,(\gamma\text{-pic})_4$ cu viteza de încălzire, rezultă clar în evidenţă din diagrama Flynn-Wall corespunzătoare, redată în figura VIII-6, confirmîndu-se totodată că în acest caz este dificil de a indica o semnificaţie precisă pentru energiile de activare evaluate după metoda Freeman-Carroll (fig. VIII-3).

Diagrame asemănătoare se obţin şi în cazul complecşilor β-picolinici, discutaţi mai înainte.

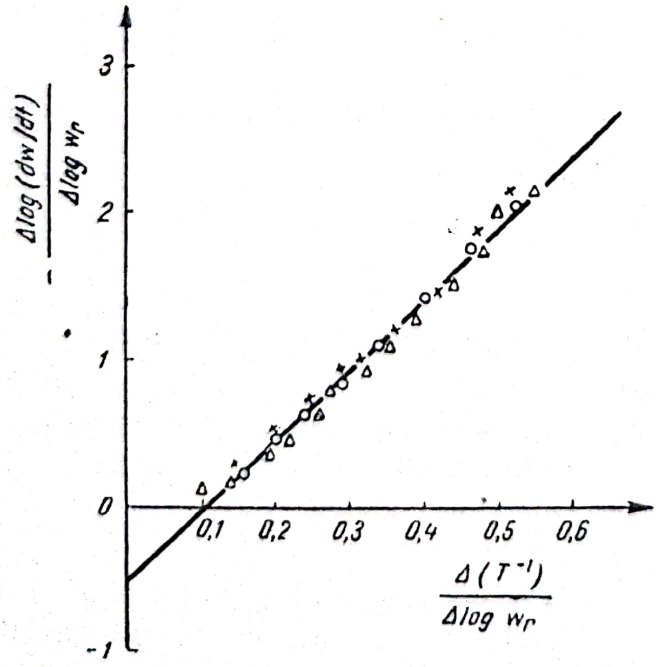


Fig. VIII-4. Diagrama Freeman-Carroll pentru prima treaptă a degradării termice a $NiBr_2\,(\beta\text{-pic})_4$ [25].

Viteza de încălzire: x — 1,35; o — 12,4 şi Δ — 20 °C/min; E_A = 20,7 kcal/mol.

Scanned with OKEN Scanner

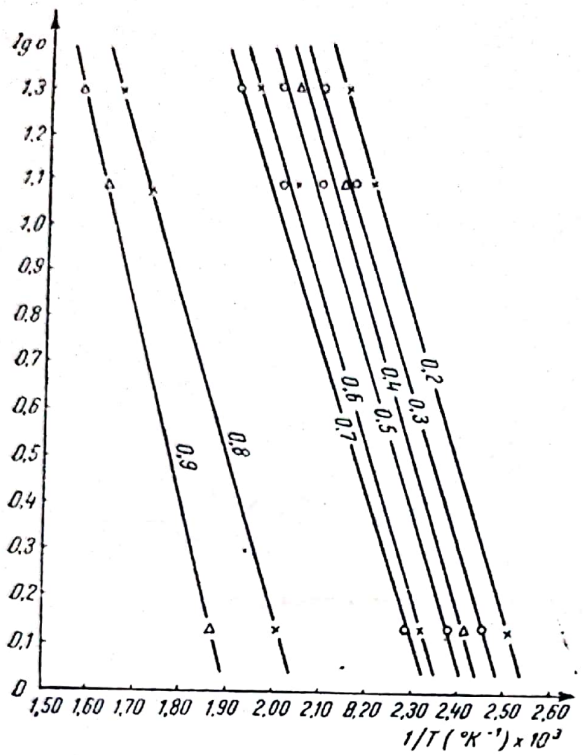


Fig. VIII-5. Diagrama Flynn-Wall pentru degradarea termică a $NiBr_2(\gamma\text{-pic})_4^{24}$. Cifrele indică gradul de transformare.

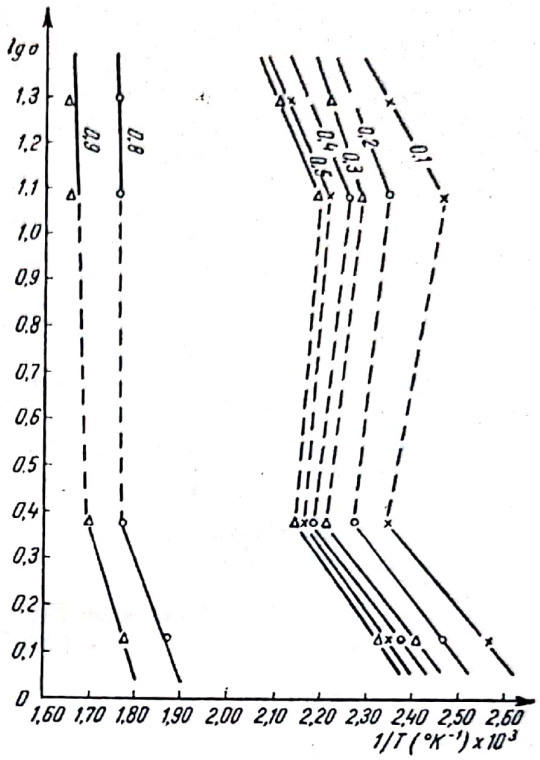


Fig. VIII-6. Diagrama Flynn-Wall pentru degradarea termică a $NiCl_2(\gamma\text{-pic})_4^{24}$.

Discontinuitatea dreptelor din diagrama Flynn-Wall nu poate fi explicată decît printr-o modificare a mecanismului de reacție cu creșterea temperaturii. Această modificare a mecanismului de reacție va fi favorizată de o viteză mai mare de încălzire, cînd sistemul atinge încă la grade mici de transformare domeniul temperaturilor înalte, reacția decurgînd în aceste condiții practic numai după mecanismul specific temperaturii mai ridicate, în timp ce la viteze mici de încălzire, reacția specifică mecanismului de temperaturi joase se termină practic înainte ca sistemul să atingă temperaturile în care să devină posibil și celălalt mecanism de reacție. Bineînțeles că în realitate va exista în funcții de viteza de încălzire, o suprapunere mai mult sau mai puțin accentuată a celor două mecanisme de reacție posibile.

O modificare a mecanismului de reacție este de așteptat în primul rînd în cazul degradării polimerilor, datorită unei posibile modificări a reacției de inițiere cu creșterea temperaturii. Astfel la temperaturi joase va predomina inițierea prin ruperea preferențială a unor legături slabe, în timp ce la temperaturi mai înalte va deveni mai probabilă o inițiere statistică, ceea ce poate cauza și o modificare a mecanismului global de reacție.

Modificări probabile ale mecanismului de reacție la descompunerea termică a polimerilor în condiții neizoterme sînt sugerate de diagramele Flynn-Wall obținute în cazul degradării în aer a poliacetatului de vinil [26] și alcoolului polivinilic [13c].

O diagramă Flynn-Wall tipică de acest gen este redată în figura VIII-7 pentru degradarea neizotermă a paraformaldehidei în aer [13d] care de asemenea

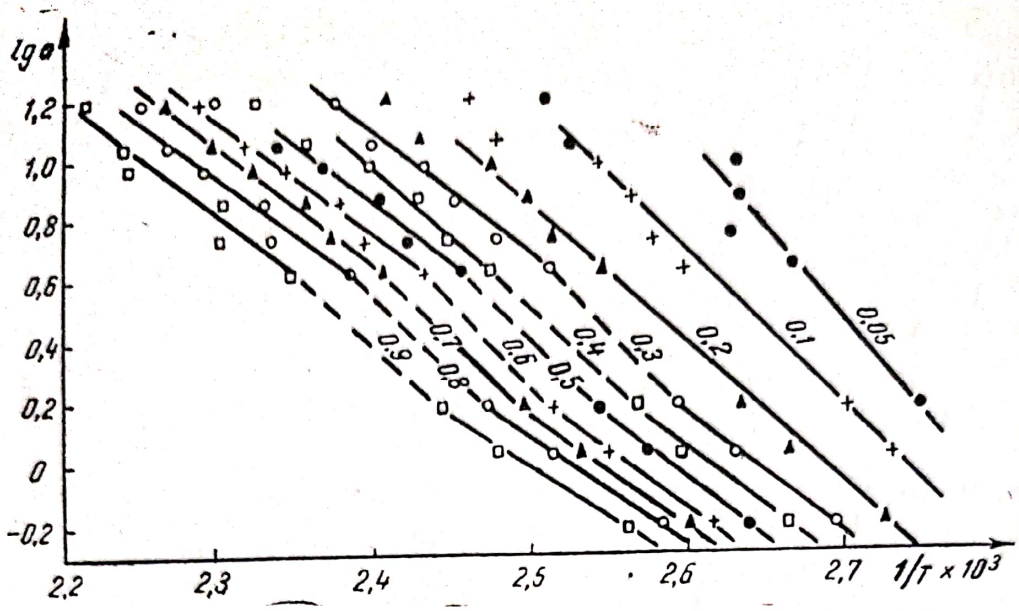


Fig. VIII-7. Diagrama Flynn-Wall pentru degradarea termică a paraformaldehidei.

trebuie să se desfășoare cu modificarea mecanismului de reacție cu creșterea temperaturii.

În cazul proceselor de depolimerizare, chiar dacă nu intervine o modificare a mecanismului de reacție datorită creșterii temperaturii de reacție, totuși după cum s-a arătat, este de așteptat o variație a energiei de activare cu gradul de transformare, datorită nerealizării stării staționare de reacție în condițiile neizoterme ale termogravimetriei termic-dinamice.

Astfel de variații ale energiei de activare cu gradul de transformare, în afara cazurilor citate, cînd totodată este probabilă și o modificare a mecanismului de reacție, au mai fost observate la degradarea neizotermă a PVC-ului [8a], PAN-ului [8b], α – celulozei și derivaților [12a] polistirenului [13b], etc.

O imagine tipică este redată în figura VIII-8, în care este reprezentată variația energiei de activare cu gradul de transformare în cazul degradării neizoterme în aer a unor probe de polistiren, preparate în laborator după metode de polimerizare diferite.

Această dependență a energiei de activare de gradul de transformare se reflectă și în diagramele Flynn-Wall, obținîndu-se în locul unei familii de drepte paralele ca în cazul reacțiilor simple de degradare care decurg după un mecanism unic fără o variație a energiei de activare în timpul procesului, o diagramă cu o familie de drepte sub formă de evantai, după cum se observă în figurile VIII-9 și VIII-10, care se referă la reacția de dehidroclorurare în aer a PVC-ului și respectiv la treapta principală a degradării termice a α-celulozei.

Se observă că dependența energiei de activare de gradul de transformare datorită condițiilor nestaționare de reacție conduce pe lîngă cunoscuta deplasare și la o lărgire a domeniului temperaturii de descompunere cu creșterea vitezei de încălzire.

Această lărgire a domeniului temperaturii de descompunere determină totodată o aparentă reducere a coeficientului de temperatură al reacției de

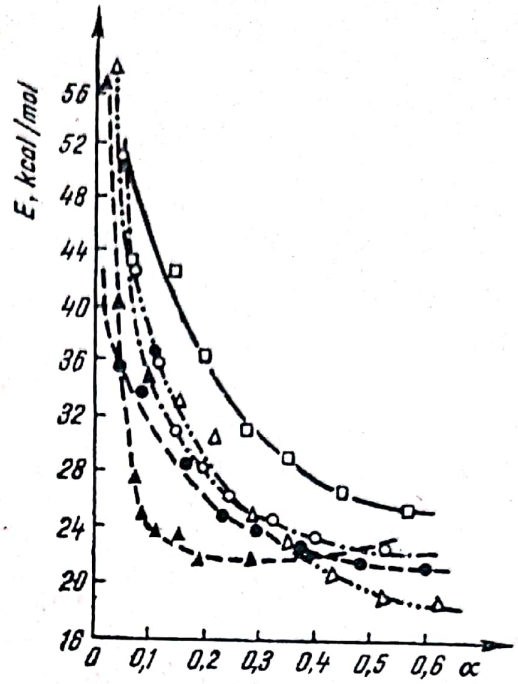


Fig. VIII-8. Dependența E_a de gradul de transformare în cazul depolimerizării neizoterme a polistirenului.
O — *PS* radicalic (fără inițiator); $\overline{M}_v$ = 687 000; ● — idem, inițiator dibenzoilperoxid; $\overline{M}_v$ = 368.000; Δ — PS_I (prima fracțiune); $\overline{M}_v$ = 345 000; ▲ — PS_{VII}, $\overline{M}_v$ = 526 400; □ *PS* radicalic în atmosferă de argon, $\overline{M}_v$ = 132 000.

descompunere, adică este însoțită de o scădere a energiei de activare cu creșterea vitezei de încălzire.

Acest lucru rezultă și în baza relației VIII — 17 *a*, din care a fost dedusă și ecuația Flynn-Wall.

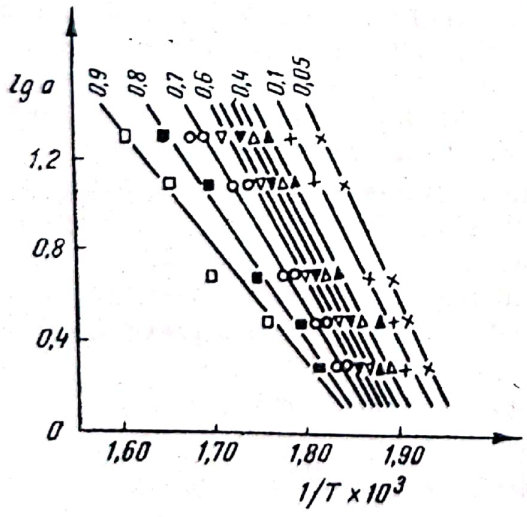


Fig. VIII-9. Diagrama Flynn-Wall pentru dehidroclorurarea PVC în aer.

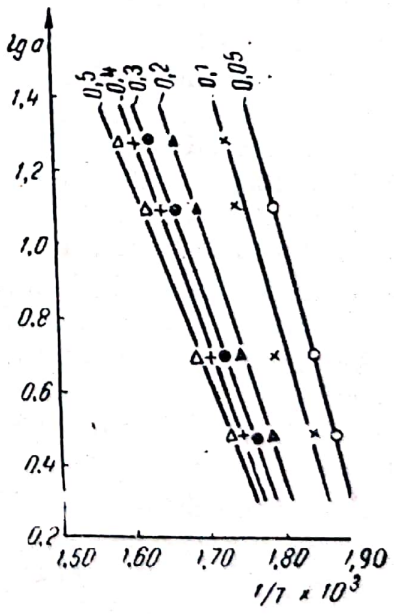


Fig. VIII-10. Diagrama Flynn-Wall pentru treapta termogravimetrică principală a degradării în aer a α-celulozei.

Scanned with OKEN Scanner

Considerînd domenii de transformare suficient de apropiate la aceeași viteză de încălzire, astfel încît să fie neglijabil efectul variației energiei de activare în termenul logaritmic din expresia (VIII – 17 *a*), se obține relația:

$$[\Delta \log F(\alpha)]_a \cong \left[\Delta\left(-\frac{E}{2{,}303\,RT}\right)\right]_a \qquad \text{(VIII – 20)}$$

Alegînd acuma același domeniu de transformare, dar la viteze de încălzire diferite, atunci rezultă datorită egalității

$$[\Delta \log F(\alpha)]_{a_1} \equiv [\Delta \log F(\alpha)]_{a_2}$$

și expresia:

$$[\Delta (ET^{-1})]_{a_1} = [\Delta (ET^{-1})]_{a_2} \qquad \text{(VIII – 21)}$$

Ținînd seama că în cazul reacțiilor care implică o variație a energiei de activare cu gradul de transformare se observă și o lărgire a domeniului de descompunere cu creșterea vitezei de încălzire, rezultă că pentru domenii de transformare identice avem $\Delta (T^{-1})_{a_1} \neq \Delta (T^{-1})_{a_2}$ astfel că condiția (VIII – 21) impune nemijlocit și $(E)_{a_1} \neq (E)_{a_2}$, indicînd că o lărgire a domeniului temperaturii de descompunere cu variația vitezei de încălzire este însoțită și de o scădere a energiei de activare și viceversa.

De aici rezultă că o variație posibilă a energiei de activare cu gradul de transformare, fie datorită modificării mecanismului de reacție în condiții neizoterme, fie datorită stării nestaționare a reacției, va fi întotdeauna însoțită și de o dependență, mai mult sau mai puțin evidentă, a energiei de activare de viteza de încălzire, după cum s-a observat și experimental.

Totodată se impune concluzia că metodele uzuale de evaluare a parametrilor cinetici din date termogravimetrice vor conduce în aceste cazuri doar la mărimi relative, valabile numai pentru condițiile respective de reacție, cărora cu greu se va putea găsi o semnificație cinetică precisă.

Marele avantaj al metodei Flynn-Wall constă însă în aceea că ea permite o evidențiere a situațiilor, dacă procesul de degradare termică al solidelor în condiții neizoterme, decurge simplu sau complex, putîndu-se deosebi totodată în ultimul caz, dacă complexitatea procesului este datorită unei posibile modificări a mecanismului de reacție cu creșterea temperaturii, sau este datorită probabilității reduse de instalare a condițiilor staționare de reacție.

Precizia metodei Flynn-Wall este legată de precizia soluției aproximative a integralei de temperatură propuse de Doyle și ea se poate aprecia la o comparație a acesteia cu soluția aproximativă propusă de Murray și White [27], care a fost utilizată de Coats și Redfern [17] pentru evaluarea parametrilor cinetici din date termogravimetrice în ipoteza că energia de activare a procesului este constantă.

Soluția propusă de Murray și White se prezintă sub forma:

$$I(T) = \frac{A}{a}\,\frac{R}{E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right] T^2 \exp(-E/RT) \qquad \text{(VIII – 22)}$$

conducînd la o expresie similară cu a lui Doyle (VIII – 17 *a*):

$$\log F(\alpha) = \log\left[\frac{AR}{E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \log\frac{a}{T^2} - \frac{E}{RT} \qquad \text{(VIII – 22 } a\text{)}$$

Scanned with OKEN Scanner

și în baza căreia se poate deduce o relație analoagă cu cea propusă de Flynn-Wall. Ținîndu-se seama că pentru reacții obișnuite de descompunere a polimerilor $E/RT>20$, termenul $2RT/E$ din paranteză poate fi neglijat pe lîngă unitate, astfel că se obține în aceeași ipoteză, care s-a folosit și la deducerea expresiei Flynn-Wall, relația :

$$\frac{\mathrm{d}\left(\log \frac{a}{T^2}\right)}{\mathrm{d}\,(T^{-1})} \cong -\frac{E}{2{,}303R} \qquad \text{(VIII}-23\text{)}$$

dacă ne referim la aceleași grade de transformare în cazul unor viteze de încălzire diferite.

Sub o formă puțin modificată, expresia (VIII−23) a fost utilizată de Reich și colaboratorii [28] pentru evaluarea parametrilor cinetici din date termogravimetrice în dependență de gradul de transformare, folosind două termograme, întregistrate la viteze de încălzire diferite.

Comparînd soluția Murray-White (VIII−22 *a*) cu soluția Doyle (VIII−17 *a*) se observă că în primul caz reprezentarea grafică a $\log. \frac{F(\alpha)}{T^2}$ în funcție de $1/T$ trebuie să conducă la o dreaptă cu panta $-E/R$ conform expresiei :

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log\left[\frac{A}{a}\,\frac{R}{E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2{,}3\,R}\,\frac{1}{T} \qquad \text{(VIII}-22\,b\text{)}$$

în timp ce în cel de al doilea caz o dreaptă cu aceeași pantă $-E/R$ trebuie să rezulte la reprezentarea $\log F(\alpha)$ în funcție de $1/T$.

$$\log F(\alpha) = \left[\log\left(\frac{A}{a}\,\frac{E}{R}\right) - 2{,}135\right] - \frac{E}{2{,}303\,R}\cdot\frac{1}{T} \qquad \text{(VIII}-17\,b\text{)}$$

modificîndu-se doar semnificația ordonatei la origine. *Se obține precizia relativă a celor două soluții, dacă se observă că factorul T^2 variază atît în timpul procesului de descompunere, cît și cu viteza de încălzire, deoarece domeniul temperaturii de descompunere se deplasează cu creșterea vitezei de încălzire.* Aceeași precizie relativă se menține bineînțeles în orice relație derivată din cele două soluții, astfel că ea se va oglindi atît în metoda Flynn-Wall, cît și în relația comparativă (VIII−23), arătînd totodată și limitele de exactitate a celor două soluții.

Poate că cel mai corect ar fi o mediere a rezultatelor obținute după cele două metode.

Din cele discutate se poate conchide că în cazul proceselor chimice complicate în condiții termic dinamice, nu se pot obține parametrii cinetici comparabili cu cei deduși în condiții izoterme de reacție, decît cel mult pentru punctul corespunzător maximului vitezei de reacție, cînd aparent este îndeplinită condiția stării staționare.

Pentru condiția vitezei maxime se poate utiliza relația propusă de Kissinger [19].

Trebuie însă amintit aici, că în forma ei originală prezentată mai jos, relația a fost dedusă de Kissinger pentru maximul curbelor DTA și nu al curbelor DTG

$$\frac{\mathrm{d}\left(\log \frac{a}{T_M^2}\right)}{\mathrm{d}\,(T^{-1})_M} = -\frac{E}{2{,}303\,R} \qquad \text{(VIII}-23\,a\text{)}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care T_M reprezintă temperatura corespunzătoare maximului de viteză. Din cele prezentate mai sus rezultă însă, că relaţia lui Kissinger, care constituie un caz particular al expresiei (VIII−23), presupune implicit că gradul de transformare este acelaşi la maximul vitezei de reacţie, indiferent de viteza de încălzire. Acest lucru va fi puţin probabil, mai ales în cazul cînd este posibilă o modificare a mecanismului de reacţie cu domeniul de temperatură de degradare, astfel, că în locul relaţiei (VIII−22 *b*) ar fi mai corectă folosirea expresiei de forma (VIII−23 *b*):

$$\frac{\mathrm{d}\left(\log \frac{a}{T_M^2} \mathrm{F}(\alpha)_M\right)}{\mathrm{d}(T_M^{-1})} = -\frac{E}{2{,}303\ R} \qquad \text{(VIII−23 } b\text{)}$$

Relaţii similare pentru viteza maximă pot fi deduse şi pornind de la soluţia Doyle a integralei de temperatură (VIII−17 *a*), adică:

$$\frac{\mathrm{d}(\log a)}{\mathrm{d}(T_M^{-1})} = -\frac{E}{2{,}303\ R} \qquad \text{(VIII−24)}$$

atunci cînd se poate admite că gradul de transformare este acelaşi la maximul vitezei de reacţie şi:

$$\frac{\mathrm{d}(\log a \cdot F(\alpha)_M)}{\mathrm{d}(T_M^{-1})} = -\frac{E}{2{,}303\ R} \qquad \text{(VIII−24 } a\text{)}$$

în cazul general, care de asemenea constituie aplicaţii particulare ale expresiei Flynn-Wall (VIII−18)

Compararea relaţiilor (VIII−23) şi (VII−24) subliniază încă o dată precizia relativă a celor două rezolvări aproximative ale integralei de temperatură I (*T*).

Soluţia propusă de van Krevelen şi colaboratorii [30], extinsă de Horowitz şi Merzger [31] pentru evaluarea parametrilor cinetici din date termogravimetrice, indiferent de ordinul de reacţie, nu poate fi recomandată, deoarece neglijează un domeniu important de transformare prin alegerea unei temperaturi de referinţă, pentru care autorii recomandă fie temperatura corespunzătoare maximului de viteză, sau temperatura corespunzătoare unei transformări egale cu: $W_r = \frac{1}{e} W_\infty$. Datorită acestui fapt se neglijează domeniile de transformare de la începutul reacţiei, ceea ce nu este justificabil, mai ales în cazul proceselor complexe de transformare.

În condiţiile în care este posibilă o variaţie a energiei de activare cu gradul de transformare, respectiv cu viteza de încălzire, se poate pune problema, dacă, în afara parametrilor cinetici calculaţi pentru maximul vitezei de reacţie, cînd se poate presupune valabilitatea stării staţionare (şi deci admite comparabilitatea parametrilor cinetici cu valori obţinute în condiţiile izoterme de reacţie) se mai poate găsi o semnificaţie şi pentru valorile evaluate după alte metode de calcul, şi mai ales pentru cele obţinute cu ajutorul metodelor aplicabile la diferite grade de transformare.

Într-o primă ipoteză se poate admite că valorile energiei de activare extrapolate pentru gradul de transformare zero ($E_{\alpha,0}$) sau pentru viteza de încălzire

Scanned with OKEN Scanner

zero ($E_{a,\,0}$) să poată fi utilizate pentru caracterizarea vitezei inițiale de descompunere.

Încercările făcute în acest sens în cazul reacției de dehidroclorurare a PVC-ului [8] și a procesului de depolimerizare a polistirenului [13b] în condiții termogravimetrice, arată că aceste valori sînt dependente de greutatea moleculară a polimerului după cum rezultă din figurile VIII-11 și VIII-12.

Considerînd cazurile limită ale mecanismelor de depolimerizare discutate de Boyd [32], conform dependențelor găsite, dehidroclorurarea PVC-ului suspensie ar decurge prin inițierea statistică și lanț cinetic („fermoar" lung, în timp ce depolimerizarea polistirenului radicalic, s-ar desfășura prin inițierea la capete, lanț cinetic scurt și terminare de ordin I.

Întrucît nu există date comparative în baza unor studii izoterme, deocamdată nu se poate face o discuție a acestor rezultate.

Cu toate că valorile energiilor de activare extrapolate arată o dependență de greutatea moleculară, în conformitate cu mecanismele limită de depolimerizare discutate mai sus, energiile de activare calculate în cazul degradării PVC-ului pentru maximul de viteză, folosind metoda lui Kissinger, sînt practic

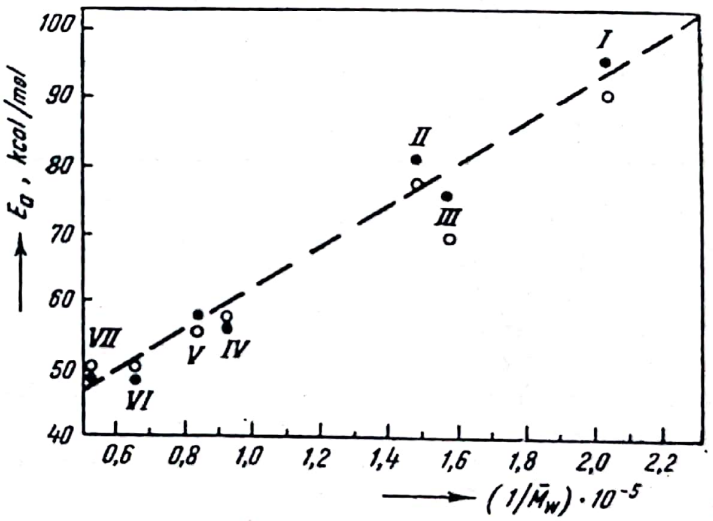


Fig. VIII-11. Dependența valorilor E_a — extrapolate, de greutatea moleculară medie gravimetrică în cazul dehidroclorurării PVC-ului (Fracțiuni de PVC-suspensie „Geon"). ● — valori extrapolate pentru $\alpha = 0$; ○ — valori extrapolate pentru $\alpha = 0$.

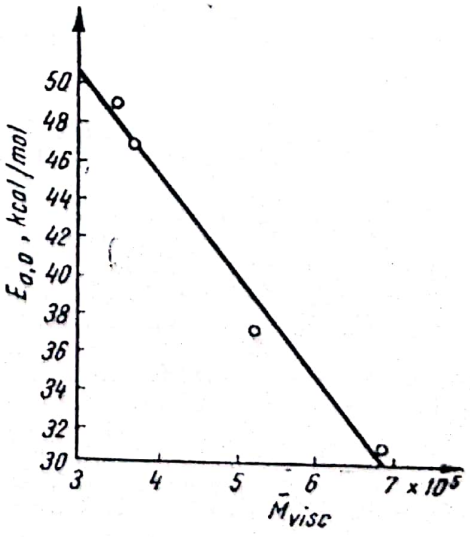


Fig. VIII-12. Dependența valorilor E_a — extrapolate pentru viteză de încălzire zero, de greutatea moleculară în cazul depolimerizării polistirenului.

Scanned with OKEN Scanner

constante, (Tab VIII-2) după cum era şi de aşteptat pentru stări staţionare de reacţie, iar ca ordin de mărime corespund cu valorile raportate în literatură pentru dehidroclorurarea PVC-ului în atmosferă inertă în condiţii izoterme [33].

Tabela VIII-2

Dehidroclorurarea PVC-ului în aer în condiţii termic dinamice

Fracţia	$[\eta]$ ml/g.	$\overline{M}_W$	$E_{Kissinger}$ kcal/mol	$E_{\alpha=0}$ kcal/mol	$E_{\alpha=0}$ kcal/mol
I	49,9	49.10^3	30,4±2,6	95	90
II	63,0	$67,10^3$	30,4±2,7	81,2	77,5
III	55,0	63.10^3	29,3±1,2	76	68,2
IV	93,0	108.10^3	32,2±2,8	56,5	57
V	108,0	117.10^3	29,3±2,1	58	55
VI	119,0	152.10^3	32,2±2,6	48,5	50
VII	138,5	173.10^3	32,2±2,7	48,5	50
Reziduu	119	143.10^3	28,6±3,0	—	—
„Geon" PVC-iniţial	99,5	151.10^3	29,6±2,6	74,5	74,5
Media :			30,8±2,8		

Ţinînd seama de potenţialul mare de ieşire al acidului clorhidric din polimer în condiţiile neizoterme de creşterea temperaturii în timpul procesului de degradare, se poate admite că descompunerea are loc în atmosferă de acid clorhidric, explicîndu-se prin aceasta valorile obţinute după metoda Kissinger.

Ţinînd seama de cele prezentate se impune concluzia că evaluarea parametrilor cinetici din date termogravimetrice neizoterme trebuie făcută cu mare atenţie şi cu mult simţ critic pentru a obţine valori semnificative care să poată fi utilizate pentru caracterizarea cinetică a proceselor studiate.

BIBLIOGRAFIE

1. — J. G. Harrison „The Theory of Solid Phase Kinetics", in „Comprehensive Chemical Kinetics" de C. H. Bamford şi C. F. H. Tipper ; Vol. II, „The Theory of Kinetics", Elsevier Amsterdam, 1969, cap. V. p. 377—462.
2. — W. E. Garner, editor „Chemistry of the Solid State", Butterworths, London, 1955.
3. — D. A. Young, „Decomposition of Solids", Pergamon Press, London, 1966.
4. — W. Jost, „Diffusion", Academic Press, New York, 1960.
5. — J. A. Hedvall, „Solid State Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 1966.
6. — M. M. Pavlincenco, „Gheteroghenîie himiceskie reacţii", Izd. BSSR Minsk, 1961.
7. — D. Fătu, Doctorthesis, Universitatea Bucureşti, 1972.
8. — I. A. Schneider şi colab., Makromolek. Chemie, *108* 182 (1967) ; *117*, 41 (1968) şi Revue Roum. Chimie, *17*, 291 (1972).
9. — A. Bîrò şi I. A. Schneider, Simpozion „Evaluarea parametrilor cinetici din curba termogravimetrică", Budapest, 1972.

9a. — B. Lengyel şi T. Székely, Monatsh. f. Chemie, *103*, 24 (1972).

Scanned with OKEN Scanner

10. — B. Carroll şi E. P. Manche, J. appl. Polymer Sci *9*, 1895 (1965).
10a. — P. E. Slade şi L. T. Jenkins „Technique and Methods of Polymer Evaluation", Vol. I. „Thermal Analysis", Edward Arnold, 1966.
10b. — J. P. Flynn şi L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Stand. *70A*, 487 (1966)
10c. — D. Furnică şi I. A. Schneider, Makromolek. Chemie, *108*, 182 (1967).
10d. — G. G. Cameron şi J. D. Fortune, Europ. Polymer J. *4*, 333 (1968).
10e. — J. H. Flynn „Thermal Analysis", Vol. II, Academic Press, New York, 1969, p. 1111.
11. — C. Duval „Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 133
12. — N. Hurduc, L. Odochian, E. Segal şi I. A. Schneider, Zeitschr. phys. Chemie, *237*, 80 (1968).
13. — N. Hurduc, I. A. Schneider şi Cr. Simionescu, Cellulose Chem. and Technol., *2*, 569 (1968).
13a. — C. N. Caşcaval, C. Vasile şi I. A. Schneider, Makromolek. Chem. *131*, 55 (1970).
13b. — C. Vasile, M. Popa şi I. A. Schneider, J. Polymer Sci., *10*, 3679 (1972)
13c. — A. Cs. Biró şi I. A. Schneider, Ann. Univ. „Al. I. Cuza", sub tipar.
14. — H. I. Friedman, J. Polymer Sci *66*, 183 (1964); H. C. Anderson, J. Polymer Sci. *66*, 175 (1964); J. R. McCallum şi J. Tanner Europ. Polymer J. *6*, 907 (1970); R. Audebert şi C. Aubineau Europ. Polymer J. *6*. 965 (1970).
15. — L. Reich, H. T. Lee şi D. W. Levi, Polymer Letters *1B*, 515 (1963).
16. — E. S. Freeman şi B. Carroll J. phys. Chem. *62*, 394 (1958).
17. — A. W. Coats şi J. T. Redfern, Nature (London) *201*, 68 (1964).
18. — L. Reich, Polymer Letters 2, 621 (1964).
19. — J. H. Flynn şi I. A. Wall, Polymer Letters *4*, 323 (1966).
20. — Ch. D. Doyle, Nature (London) *207*, 102 (1963); Makromolek. Chemie *80*, 220 (1964).
21. — I. A. Schneider „Berichte der Merserburger Hochschultage", 1972.
22. — V. S. Pankov şi G. L. Slonimski, Vysokomol Soed. *8*, 80 (1966).
23. — G. K. Chatteryeé, J. Polymer. Sci *A3*, 4 253 1965).
24. — H. Andersen, J. Polymer Sci. *57*, 175 (1964).
25. — N. Hurduc, L. Odochian şi I. A. Schneider, J. Thermal Analysis (sub tipar).
26. — A. Cs. Biró şi I. A. Schneider, „Anal. Univ. Al. I. Cuza" Iaşi (seria chimie)
26a. — El. Mihai şi I. A. Schneider, „Rev. Roum. Chimie" (sub tipar).
27. — P. Murray şi I. White, Trans. Brit. ceram. *54*, 204 (1955).
28. — L. Reich şi D. W. Lewi, Makromolek. Chimie, *66*, 102 (1963).
29. — H. E. Kissinger, Analyt. Chem. *29*, 170 (1957).
30. — D. W. van Krevelen, C. van Heerden şi F. Y. Huntjes, Fuel *30*, 257 (1951).
31. — H. Horowitz şi G. Metzger, Analytic. Chem., *35*, 1964 (1963).
32. — R. H. Body, Dissertation (comunicare personală).
33. — J. P. Benevisse, Thèse de doctorat, Universitée de Lion, 1960;
N. Grassie „Khimia protessov destrukţii polimerov" Izd. Inostr. Lit. Moscova, 1951, p. 156.

Scanned with OKEN Scanner

IX. REACȚII CHIMICE ÎN SOLUȚIE

IX.1. GENERALITĂȚI

Problema interpretării teoretice a vitezei de reacție a proceselor chimice în soluție pare extrem de complexă datorită faptului, că fiecare moleculă de reactant se află înconjurată de un număr oarecare de molecule (vecine de ordin I) cu care interacționează, mai mult sau mai puțin pronunțat, acest număr putînd varia în funcție de puterea de coordinație a moleculei reactante de la 4 la 12.

Dacă ne referim la reacțiile chimice în soluții diluate, atunci moleculele înconjurătoare, vecine de ordin I, vor fi numai molecule de solvent, care formează în jurul moleculei reactante o „cușcă" în care puternice forțe de interacțiune rețin molecula reactantă, creînd o barieră de potențial, astfel că apare problema „ieșirii" moleculei reactante din „cușcă" pentru a se putea ciocni (interacționa) cu o altă moleculă de reactant.

O imagine asupra importanței acestei interacțiuni dintre moleculele de solvent și de reactant se desprinde și din constatarea că mai puțin de 2—3% din reacțiile chimice cunoscute în soluție, prezintă același mecanism ca și în faza gazoasă.

În urma interacțiunii puternice dintre moleculele de solvent și de reactant, care se manifestă prin așa-numita „putere de solvatare" a solventului, în multe cazuri poate interveni o ionizare a moleculelor de reactant și stabilizarea ionilor formați.

Datorită acestui fapt, majoritatea reacțiilor în soluție sînt reacții ionice chiar și la temperatura camerei, cu toate că în fază gazoasă astfel de reacții nu sînt întîlnite decît la temperaturi peste 1 000 °K.

Luînd în considerație că diferența principală dintre majoritatea reacțiilor în soluție (mai ales în soluție apoasă) și a celor în fază gazoasă constă în formarea și participarea la reacție a ionilor ca particule active, va fi de mare importanță să discutăm mai întîi în amănunțime procesul de ionizare a moleculelor neutre și influența solventului asupra acestui proces.

Ca un exemplu tipic vom considera procesul de ionizare al acidului clorhidric. În fază gazoasă procesul va decurge în conformitate cu reacția:

$$HCl_{(g)} \rightarrow H^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \qquad (IX-1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Variația corespunzătoare a entalpiei standard de reacție $\Delta H^0_{298,1(g)}$ poate fi calculată în baza teoriei mecano-cuantice a legăturii chimice, fiind dată în esență de suma dintre energia de disociere a legăturii H—Cl, energia de ionizare a hidrogenului atomic și afinitatea electronică a atomului de clor (mărimi care se găsesc tabelate). Prin urmare putem formula:

$$\Delta H^0_{298,1(g)} = D_{(H-Cl)} + E_{H^+} + A_{Cl^-} \qquad (IX-2)$$

adică:

$$\Delta H^0_{298,1(g)} = 103 + 312 - 88 = 327 \text{ kcal/mol}$$

Acest rezultat ne arată că ionizarea acidului clorhidric în fază gazoasă este o reacție puternic endotermă, necesitînd un aport important de energie, astfel că procesul va deveni probabil abia la temperaturi foarte ridicate.

Considerînd același proces de disociere a acidului clorhidric în soluție apoasă:

$$HCl_{(a2)} \rightarrow H^+_{(a2)} + Cl^-_{(a2)} \qquad (IX-3)$$

el va prezenta o entalpie de disociere standard $\Delta H^0_{298,1}$, care poate fi evaluată din entalpia de reacție în fază gazoasă, $\Delta H^0_{298,1(g)}$ și căldurile de solvatare ale participanților. Căldura de solvatare în apă a moleculei neutre HCl nu este cunoscută, dar, prin analogie cu alte procese asemănătoare de solvatare a unor molecule neutre, ea poate fi admisă de același ordin de mărime ca și căldura de vaporizare (care este de — 6 kcal/mol). Entalpiile de solvatare ale ionilor se găsesc tabelate (— 89 kcal/mol pentru Cl^- și — 270 kcal/mol pentru H^+).

Folosind aceste valori se obține pentru entalpia de disociere a acidului clorhidric în soluție apoasă valoarea:

$$\Delta H^0_{298,1(sol)} = 327 - 89 - 270 + 6 = -25 \text{ kcal/mol} \qquad (IX-3\ a)$$

care ne arată că de data aceasta este vorba de un proces exoterm, putînd avea loc prin urmare și la temperatura camerei.

Se subliniază că în funcție de natura solventului și a interacțiunii solvent-moleculă dizolvată, în multe cazuri energia de solvatare a ionilor poate compensa energia de disociere a legăturilor chimice.

Această disociere reprezintă caracteristica esențială a interacțiunii dintre moleculele de solvent și moleculele dizolvate ionizabile, fiind legată de orientarea moleculelor dipol ale solventului în jurul ionilor, datorită atracției electrostatică, ducînd prin aceasta la stabilizarea acestora. Ea va depinde în primul rînd de natura solventului, exprimată prin constanta lui dielectrică D, iar efectul de ionizare va fi cu atît mai puternic, cu cît solventul este mai polar.

În baza celor discutate, rezultă că cinetica reacțiilor în soluție va depinde, în primul rînd, de natura interacțiunii dintre moleculele de reactant și cele înconjurătoare de solvent.

Dacă această interacțiune este mai slabă, astfel încît nu intervine ionizarea moleculei reactante, atunci mecanismul reacției în soluție va fi în principiu identic cu cel al reacției în fază gazoasă, iar cinetica procesului nu se va modifica apreciabil. Singura problemă care apare în acest caz este problema aflării numărului de ciocniri al moleculelor reactante, deoarece acestea nu pot avea loc, decît

Scanned with OKEN Scanner

după ieşirea lor din „cuşca" de solvent. Pentru aceasta ele necesită o energie suplimentară („efect de cuşcă"). Pe de altă parte însă ţinînd seama că mediul este mult mai dens, numărul absolut al ciocnirilor va fi cu mult mai mare decît în faza gazoasă, astfel că în mod obişnuit ne putem aştepta la o oarecare creştere a vitezei reacţiei în soluţie.

Dacă interacţiunea dintre moleculele de reactant şi de solvent este puternică, atunci intervine ionizarea reactantului, iar procesul chimic în soluţie se reduce la o reacţie dintre ioni, care sînt particule foarte active. Cele două cazuri prezentate constituie două situaţii extreme, iar în realitate se pot întîlni în soluţie o serie de procese chimice cu mecanisme de reacţie intermediare ca reacţii ion-dipol, dipol-dipol, dipol-moleculă neutră etc.

Însă, indiferent de mecanismul de desfăşurare a reacţiilor în soluţie, procesul chimic va implica următoarele trei etape principale:

1. Difuzia reactanţilor unul către celălalt şi învingerea barierei de „cuşcă"
2. Reacţia chimică propriu-zisă
3. Difuzia produşilor de reacţie afară din zona de reacţie şi refacerea „cuştii" de solvent în jurul particulelor noi formate.

La reacţii chimice lente în soluţii, etapa a 2-a va fi cea determinată de viteză, astfel că bariera energetică a difuziei prin moleculele de solvent nu trebuie luată în considerare. În schimb, unele reacţii rapide, mai ales cele ionice, pot fi controlate şi de difuzia reactanţilor prin „cuşca" de solvent.

La începutul discuţiei noastre privind reacţiile chimice în soluţie ne vom referi la procesele chimice lente dintre molecule neutre, care se desfăşoară după acelaşi mecanism de reacţie ca şi în faza gazoasă.

IX.2. REACŢII ÎN SOLUŢIE DINTRE MOLECULE NEUTRE

Abordarea cineticii reacţiilor în soluţie poate fi făcută atît din punct de vedere al teoriei activării prin ciocnire, cît şi din cel al teoriei vitezelor absolute.

Evaluarea numărului de ciocniri pune probleme destul de serioase datorită existenţei cuştii de solvent, astfel că în literatura de specialitate se întîlnesc diferite propuneri privind calculul acestui număr de ciocniri [1].

Mult mai simplă se prezintă interpretarea teoretică a reacţiilor în soluţie în lumina teoriei vitezelor absolute.

După cum s-a arătat, pentru o reacţie chimică de tipul

$$A+B \rightleftharpoons AB^{\neq} \rightarrow \text{produşi}$$

viteza de reacţie este dată de expresia:

$$k = X \frac{k_B T}{h} K_c^{\neq}$$

în care, constanta de echilibru K_c (cu observaţiile făcute la capitolul III) este exprimată în termeni de concentraţie.

Ţinîndu-se seama că din punct de vedere termodinamic, constanta de echilibru în sistemele reale trebuie exprimată în funcţie de activităţi şi că în cazul gazelor reale la presiuni medii se poate admite în prima aproximare că fugaci-

tatea este practic egală cu presiunea parţială, respectiv cu concentraţia, adică $f_i \approx c_i$, putem formula pentru o reacţie chimică în faza gazoasă expresia:

$$k_g = \mathrm{X}\,\frac{k_B T}{h}\,\frac{C^{\neq}}{C_A \cdot C_B} \qquad (\mathrm{IX}-4)$$

În cazul soluţiilor însă, activitatea nu mai poate fi considerată egală cu concentraţia, astfel că trebuie să ţinem seama şi de coeficientul de activitate, adică vom avea $a_i = \gamma_i c_i$.

În consecinţă, constanta de viteză va fi dată de următoarea relaţie:

$$k_{(\mathrm{sol})} = \mathrm{X}\,\frac{k_B T}{h}\,\frac{C^{\neq}}{C_A \cdot C_B}\,\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \qquad (\mathrm{IX}-4\,a)$$

Ţinînd seama de relaţiile obţinute se poate formula în primă aproximare pentru raportul celor două constante de viteză expresia:

$$\frac{k_{(\mathrm{sol})}}{k_g} = \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \qquad (\mathrm{IX}-5)$$

Întrucît în soluţia la „diluţie infinită" este îndeplinită condiţia $\gamma^{\neq} = \gamma_A = \gamma_B \equiv 1$, putem formula pentru constanta de viteză a reacţiei în aceste condiţii:

$$k_0 = \mathrm{X}\,\frac{k_B T}{h}\,\frac{C^{\neq}}{C_A C_B}$$

şi constatăm că:

$$k_0 = k_g$$

astfel că se poate scrie:

$$k_{(\mathrm{sol})} = k_0\,\frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^{\neq}} \qquad (\mathrm{IX}-6)$$

adică obţinem o expresie care leagă constanta de viteză a reacţiei într-o soluţie de concentraţie dată, de cea a constantei de viteză în soluţie la diluţie infinită, şi care mai este cunoscută sub denumirea de „legea lui Bronsted-Bjerrum [2].

Benson [3] a încercat o comparaţie cantitativă a vitezelor de reacţie în fază gazoasă şi în soluţie.

Pentru simplificare se admite că soluţia este suficient de diluată, astfel că se pot egala coeficienţii de activitate cu unitatea. În acest caz, raportul vitezelor de reacţie va fi determinat de diferenţa dintre cele două constante de echilibru ale stării de tranziţie:

$$R_n = \frac{k_{(\mathrm{sol})}}{k_g} = \frac{K^{\neq}_{(\mathrm{sol})}}{K^{\neq}_g} \qquad (\mathrm{IX}-7)$$

adică diferenţele observate dintre vitezele în soluţie şi în faza gazoasă, se reduc la o diferenţă dintre constantele de echilibru ale stării de tranziţie în cele două faze.

Scanned with OKEN Scanner

O relație similară poate fi formulată și pentru raportul constantelor de viteză a reacției în doi solvenți diferiți, influența solventului fiind, de asemenea, legată numai de constantele de echilibru diferite ale complecșilor activați în cei doi solvenți.

Presupunînd că atît reactanții, cît și complexul activat formează soluții ideale pentru întregul domeniu de compoziție, putem aplica pentru fiecare component în parte legea lui Raoult :

$$P_i = N_i p_i^{\square} \qquad (IX-8)$$

în care, după cum se știe, p_i reprezintă presiunea de vapori a componentului i din soluție, a cărui fracție molară este egală cu N_i și care la aceeași temperatură prezintă în starea pură presiunea de vapori $p_i^{\square}$.

În cazul soluțiilor diluate, fracția molară este legată de concentrația componenților prin expresia :

$$N_i = \frac{C_{i(sol)}}{\Sigma C_i} \cong \frac{C_{i(sol)}}{C_1} \cong C_{i(sol)} V_1^{\square} \qquad (IX-9)$$

respectiv

$$C_{i((sol)} = \frac{N_i}{V_1^{\square}} = \frac{p_i}{p_i^{\square}} \frac{1}{V_1^{\square}}$$

unde $V_1^{\square}$ reprezintă volumul molar al solventului, legat de concentrația prin intermediul expresiei $C_1 = 1/V_1^{\square}$.

În relația dedusă $C_{i(sol)}$ reprezintă concentrația moleculelor dizolvate, ΣC_i suma concentrațiilor tuturor componenților soluției, care în cazul soluțiilor diluate poate fi admisă egală cu concentrația solventului C_1.

La gazele ideale în schimb se poate stabili următoarea legătură între concentrație și presiunea parțială a componenților amestecului :

$$p_i = C_{i(g)} RT \quad \text{respectiv} \quad C_{i(g)} = \frac{p_i}{RT} \qquad (IX-10)$$

care rezultă nemijlocit din legea gazelor perfecte.

Ținînd seama de premizele simplificatoare făcute, putem evalua constantele de echilibru pentru complexul activat în funcție de concentrațiile componenților astfel definite.

Raportul vitezelor de reacție :

$$R_n = \frac{K^{\neq}_{(sol)}}{K^{\neq}_{(g)}} = \left(\frac{C^{\neq}_{(sol)} \cdot C^g_A \, C^g_B}{C^{\neq}_g \cdot C^{(sol)}_A \cdot C^{(sol)}_B} \right)_e$$

poate fi prin urmare exprimat în funcție de presiunile parțiale după cum urmează :

$$R_n = \frac{p^{\square}_A \, p^{\square}_B}{p^{\square}_{AB^{\neq}}} \left(\frac{V_1^{\square}}{RT} \right)^{m-1} \qquad (IX-10)$$

unde m reprezintă molecularitatea reacției.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd relaţia lui Clausius-Clapeyron, putem evalua presiunea parţială a lichidului pur, pornind de la echilibrul lichid-vapori :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

şi considerînd T_1 egală cu temperatura de fierbere a lichidului pur la presiunea atmosferică, T_f, adică atunci cînd $p_1 = 1$ atm.,

$$\ln p^{\square} = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_f}\left(\frac{T_f}{T} - 1\right)$$

unde $p^{\square}$ este presiunea de vapori a lichidului pur la o temperatură $T < T_f$, astfel că putem formula :

$$p_i^{\square} = \exp\left(\frac{\Delta S_{vap}^i}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_{vap}^i}{RT}\right) \qquad (IX-11)$$

T fiind temperatura la care lichidul pur, i, prezintă presiunea parţială $p_i^{\square}$, iar ΔS_{vap}^i şi ΔH_{vap}^i reprezintă respectiv entropia şi entalpia de vaporizare la temperatura de fierbere, T_f, corespunzătoare presiunii atmosferice.

Cu această formulare, raportul constantelor de viteză se poate exprima după cum urmează :

$$R_n = \exp\left(\frac{\Delta S_A^{\circ} + \Delta S_B^{\circ} - \Delta S_{AB\neq}^{\circ}}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H_A^{\circ} - \Delta H_B^{\circ} + \Delta H_{AB\neq}^{\circ}}{RT}\right)\left(\frac{V_l^{\square}}{RT}\right)^{m-1} \qquad (IX-10\,a)$$

unde ΔS_i° şi ΔH_i° sînt funcţiile termodinamice standard de vaporizare.

În baza teoriei volumului liber al lichidelor, entropia de vaporizare poate fi redată prin relaţia :

$$\Delta S_{vap}^{\circ} = R \ln \frac{V_g^{\square}}{V_f^{\square}} \qquad (IX-12)$$

în care $V_f^{\square}$ este volumul liber/mol, al lichidului la punctul de fierbere, iar $V_g^{\square}$ volumul molar al gazului egal cu $V_g = \frac{RT_f}{P_f}$; P_f fiind egală cu 1 atm. Obişnuit volumul liber $V_f^{\square}$ ocupă aproximativ 1% din volumul molar corespunzător al lichidului.

Înlocuind, volumul molar al gazului în baza legii gazelor perfecte se obţine :

$$\Delta S_{vap}^{\circ} = R \ln \frac{RT}{V_f^{\square}}$$

astfel că rezultă următoarea expresie pentru raportul constantelor de viteză în cele două faze :

$$R_n = \frac{V_l^{\square}}{V_{f_A}^{\square}} \cdot \frac{V_l^{\square}}{V_{f_B}^{\square}} \cdot \frac{V_{f_{AB}\neq}^{\square}}{V_l^{\square}} \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}^{\circ}}{RT}\right) \qquad (IX-13)$$

înţelegînd prin ΔH_{vap}° diferenţa dintre entalpiile de vaporizare a complexului activat şi ale reactanţilor.

Scanned with OKEN Scanner

Cu excepția cazului cînd structura complexului activat $AB^{\neq}$ este foarte diferită de cea a reactanților, în ceea ce privește distribuția sarcinilor, sau atunci cînd există forțe de interacțiune puternice, putem presupune că energia internă de vaporizare a complexului activat $AB^{\neq}$ este aproximativ egală cu suma energiilor de vaporizare ale reactanților A și B, adică $\Delta E^{\square}_{vap}=0$, astfel că vom obține pentru diferența dintre entalpiile de vaporizare expresia:

$$\Delta H^{\square}_{vap}=-(m-1)\,RT$$

și respectiv pentru raportul constantelor de viteză:

$$R_n=\frac{V^{\square}_{l}}{V^{\square}_{f_A}}\,\frac{V^{\square}_{l}}{V^{\square}_{f_B}}\cdot\frac{V^{\square}_{f_{AB}^{\neq}}}{V^{\square}_{l}}\exp\left[-(m-1)\right] \qquad (IX-14)$$

Dacă admitem în continuare că volumele molare ale solventului și ale reactanților sînt aproximativ egale și că volumul molar al complexului activat $AB^{\neq}$ este dat de suma volumelor molare ale reactanților, vom putea formula:

$$\frac{V^{\square}_{l}}{V^{\square}_{f_i}}\cong 100 \quad \text{și} \quad \frac{V^{\square}_{f^{\neq}}}{V^{\square}_{l}}\cong\frac{m}{100} \qquad (IX-15)$$

astfel că se găsește în final:

$$R_n\cong\frac{10^{2m-2}}{m\exp(m-1)} \qquad (IX-16)$$

unde m după cum s-a mai precizat, reprezintă molecularitatea reacției respective.

Valoarea rapoartelor k_{sol}/k_g astfel evaluată pentru reacții mono-, bi-, și trimoleculare este de respectiv 1, 86 și 4 050.

Faptul că în cazul reacțiilor de ordin I viteza de reacție este practic aceeași, indiferent de faza în care are loc procesul, este confirmat de rezultatele experimentale pentru cele cîteva reacții monomoleculare cunoscute care decurg în ambele faze după același mecanism de reacție.

Creșterea prezisă a vitezei de reacție la celelalte procese chimice în soluție este în concordanță și cu creșterea numărului de ciocniri în medii mai dense, totuși există prea puține date experimentale pentru a putea confirma prezicerile teoretice formulate mai sus.

În cazul reacțiilor în soluție care decurg după un mecanism neionic, s-a pus în evidență și o puternică influență a solventului. Astfel, Scheibe [4] a găsit în cazul reacției Menschutkin dintre trietilamină și iodură de etil

$$N(C_2H_5)_3+C_2H_5I\rightarrow[N(C_2H_5)_4]I \qquad (IX-17)$$

că viteza de reacție depinde de natura solventului, după cum rezultă din rezultatele înșirate în tabelul IX-1.

Același autor stabilește că există o corelație între variația vitezei de reacție și datele spectrale, găsind următoarea lege empirică, de forma relațiilor lineare pentru energia Gibbs, între constanta de viteză și deplasarea benzii de absorbție $\Delta\lambda$ a iodurii de etil la diferite clase de solvenți:

$$\ln k=C_0+C_1\Delta\lambda \qquad (IX-18)$$

în care C_0 și C_1 sînt două constante specifice.

Tabela IX-1

Influența solventului asupra reacției Menschutkin[5]

Solventul	log k_{+4}	$-\Delta\lambda$ în mμ
a. – Solvenți fără gruparea OH	0,25	0,1
Hexan	0,88	1,1
Eter	2,35	1,1
Acetat de etil		4,7
Acetonitril	3,25	6,7
b. – Solvenți alcoolici		
Alc. izobutilic	2,41	1,6
Alc. etilic	2,56	3,2
Alc. alilic	2,64	3,6
Alc. metilic	2,71	3,5

Explicația general admisă privind acțiunea solventului se bazează pe interacțiunea dintre moleculele reactanților și ale complexului activat cu moleculele solventului, avînd drept consecință o modificare a suprafeței de energie potențială și, prin urmare, și o variație a vitezei de reacție.

În lumina teoriei activării prin ciocnire influența solventului este explicată atît printr-un efect de „cușcă", caracterizat de o anumită valoare a barierei energetice, influențîndu-se prin aceasta numărul de ciocniri dintre moleculele reactante în solvenți diferiți, cît și printr-un efect de viscozitate. Calculele exacte sînt însă destul de anevoioase, astfel că de obicei nu se poate aprecia decît sensul acțiunii solventului.

Efectul solventului mai poate fi prezis și în baza unor considerente termodinamice, privind diferențele dintre gradele de solvatare ale diferitelor specii reactante și ale complexului activat.

Astfel, de exemplu, dacă solventul are o acțiune de solvatare selectivă, atunci ea va conduce la o mărire a energiei de activare în cazul cînd se solvă mai bine moleculele de reactant adică, admițînd de ex. o solvatare endotermă $\Delta H_i < \Delta H^{\neq}$, în schimb, va cauza o scădere a energiei de activare dacă se solvă mai bine complexul activat. Aceste diferențe în entalpiile de solvatare pot fi cauzate de o redistribuire a sarcinilor și prin aceasta de o modificare a stării dipol în complexul activat în raport cu moleculele reactante. Imaginea barierelor de potențial care se obțin în urma considerării efectelor de solvatare admițînd entalpiile de solvatare pozitive (adică solvatare cu absorbție de căldură, solventul fiind cu atît mai bun cu cît endotermicitatea procesului de solvatare este mai mică) este redată în figura IX-1.

În această figură s-au notat cu:

E_0 – Energia de activare pentru reacția în faza gazoasă;
E_1 – Energia de activare pentru reacția într-un solvent mai bun pentru reactanți;
E_2 – Energia de activare pentru reacția într-un solvent mai bun pentru complexul activat.
ΔH – Entalpiile respective de solvatare.

O încercare de apreciere cantitativă a efectului de solvent se poate face extinzînd tratamentul lui Benson cu privire la reacțiile chimice în soluții ideale.

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama că în cazul soluţiilor reale de concentraţie medie în formularea legii lui Raoult trebuie consideraţi şi coeficienţii de activitate, adică pornind de la expresia:

$$P_i = N_i \gamma_i p_i^{\square} \qquad (IX-8\,a)$$

se obţine în locul ecuaţiei (IX – 13) pentru raportul constantelor de viteză relaţia:

$$\frac{k_{(sol)}}{k_g} = \frac{f_A f_B}{f^{\neq}} \cdot \frac{V_l^{\square}}{V_{f_A}^{\square}} \cdot \frac{V_l^{\square}}{V_{f_B}^{\square}} \cdot \frac{V_{f_{AB}}^{\square \neq}}{V_l^{\square}} \exp\left(\Delta H_{vap}^{\circ}/RT\right). \qquad (IX-13a)$$

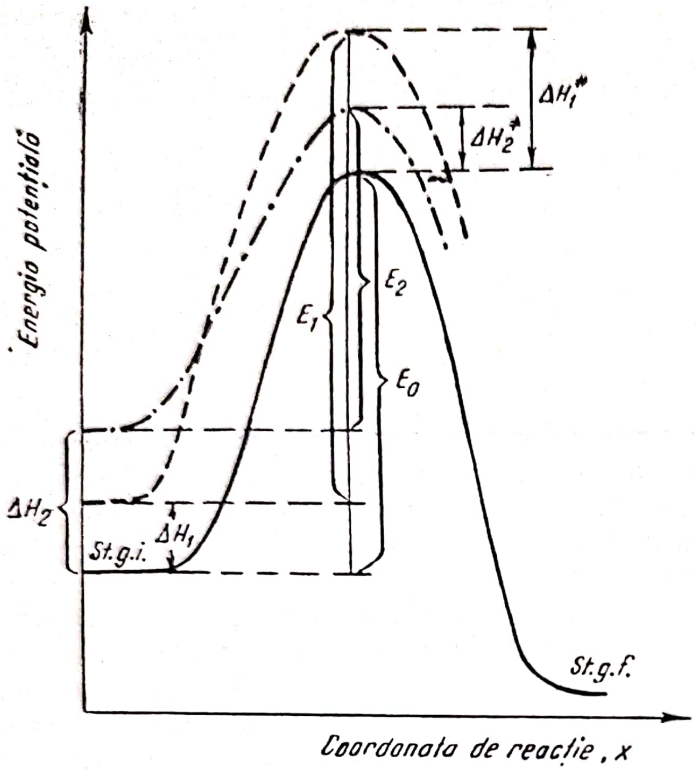


Fig. IX-1. Barierele de potenţial în cazul reacţiilor în soluţie care decurg după acelaşi mecanism ca şi reacţia în faza gazoasă. Influenţa solvatării preferenţiale.

Prin urmare, *efectul solvatării diferenţiate a solvenţilor se va oglindi atît în valoarea raportului coeficienţilor de activitate, cît şi în diferenţa* $\Delta H_{vap}^{\square}$, *dintre entalpiile de vaporizare a complexului activat şi ale reactanţilor.* În cazul cînd complexul activat se solvă mai bine decît reactanţii, atunci va creşte termenul exponenţial, dar această creştere va fi în parte compensată de o scădere a termenului preexponenţial, datorită modificării coeficienţilor de activitate, care este mai accentuată pentru particulele mai puţin solvatate.

În majoritatea cazurilor va predomina însă influenţa termenului preexponenţial şi în consecinţă, reacţiile în soluţie vor avea o viteză mai mare în solvenţi cu putere de solvatare mai mare pentru complexul activat.

În soluţiile în care solvatarea şi asocierea speciilor reactante sînt neglijabile, efectul de solvent va fi relativ mic şi datorat, în primul rînd, diferenţei dintre coeficienţii de activitate, γ. Această constatare va fi valabilă mai ales în cazul soluţiilor care conţin molecule neutre cu momente dipol neglijabile, a căror distribuţie moleculară este întîmplătoare, adică în primul rînd în cazul soluţiilor regulare.

În astfel de sisteme se exercită între moleculele soluţiei doar forţe van der Waals, iar Hildebrand şi Wood [6] au arătat că în acest caz coeficienţii de activitate vor fi funcţie numai de intensitatea relativă a forţelor van der Waals.

Abaterile de la legea lui Raoult sînt destul de mici în soluţiile regulate, astfel că raportul R_n al constantelor de viteză va fi apropiat de cel găsit în cazul soluţiilor ideale.

Dacă se manifestă forţe de atracţie serioase între particulele solvite sau între moleculele de solvent şi una sau mai multe dintre particulele solvite, atunci aba-

terile de la legea lui Raoult vor fi foarte mari, intervenind o deplasare a echilibrului în favoarea speciilor mai puternic solvatate. Aceste efecte puternice de solvatare vor cauza o modificare a energiei de activare, dar, după cum s-a mai arătat, ea este în parte compensată de o variație opusă a factorului preexponențial (datorită variației raportului coeficientelor de activitate). Pentru exemplificare se prezintă în tabelul IX-2 rezultatele obținute de Wassermann [7], privind influența solventului asupra reacției bimoleculare de adiție a ciclopentadienei la benzochinonă.

Tabela IX-2

Efectul solventului în cazul reacției de adiție a ciclopentadienei la benzochinonă

Solventul	E_a, kcal/mol	Log. A	$-\log k$ (litri/mol. sec) la 60 °C.
C_2H_5OH	12,7	7,0	1,3
C_6H_6	11,5	6,3	1,2
CCl_4	9,2	4,5	1,5
$C_6H_5NO_2$	8,8	5,0	0,8

În baza rezultatelor redate în tabel, care indică o variație apreciabilă, atît a energiei de activare, cît și a coeficientului preexponențial, se poate trage concluzia că efectul de compensare a celor două influențe opuse este destul de apreciabil, modificarea vitezei de reacție fiind cu mult mai mică decît ar rezulta la o simplă comparare numai a energiilor de activare obținute pentru desfășurarea reacției în solvenți diferiți.

În ceea ce privește acțiunea presiunii asupra proceselor chimice în soluție, ea este destul de complexă, întrucît presiunea poate influența toate cele trei procese de bază care intervin în cazul reacțiilor în soluție: difuzia reactanților din cușca de solvent, procesul chimic propriu-zis și formarea cuștii de solvent în jurul produșilor de reacție. Datorită acestui fapt o modificare a presiunii poate determina o schimbare a mecanismului de reacție, prin modificarea procesului determinant de viteză.

IX.3. REACȚII ALE IONILOR ȘI DIPOLILOR

În soluții neionice, moleculele neutre pot fi considerate ca particule independente, neasociate, a căror energie este afectată numai pe calea obișnuită a ciocnirilor moleculare, astfel că comportarea moleculelor din soluție este similară cu cea a moleculelor din faza gazoasă, ținînd seamă că forțele van der Waals sînt forțe de distanță scurtă $\left(\text{care variază proporțional cu } \frac{1}{r^7}\right)$.

În soluții ionice în schimb se manifestă forțe coulombiene apreciabile (care variază proporțional cu $1/r^2$), adică forțe de distanță lungă, ceea ce determină o anumită aranjare a particulelor din soluție, conducînd la o stabilizare a ionilor, prin formarea sferei de solvatare în urma interacțiunii dintre ionii și moleculele de solvent.

Scanned with OKEN Scanner

Calculele teoretice arată că în vid aceste forțe de interacțiune conduc la o energie potențială de ordinul $20\,kT$ (adică cu mult mai mare decît energia termică obișnuită), în timp ce într-un solvent cu constanta dielectrică D_ε, această valoare este redusă cu un factor egal cu $1/D_\varepsilon$. Trebuie însă subliniat că nu este vorba de constanta dielectrică macroscopică a solventului (care poate avea valori apreciabile, de exemplu pentru apă $D_\varepsilon \approx 80$), ci de constanta dielectrică efectivă a interacțiunii particulelor la distanță a cîtorva Å, care poate fi cu mult mai mică decît constanta dielectrică macroscopică.

Ținîndu-se seama că reacțiile simple de recombinare a ionilor, care se întîlnesc de exemplu în cazul formării unei sări insolubile (AgCl, $BaSO_4$ etc.) sînt procese foarte rapide, (fiind de obicei procese controlate de difuzie) cu energii de activare apropiate de zero, vom discuta în cele ce urmează doar acele reacții ionice, care sînt caracterizate de o anumită energie de activare, fie datorită modificării anumitor legături covalente în timpul procesului, fie că decurg prin transfer de electroni (sau protoni), ceea ce implică o rearanjare a moleculelor de solvent.

IX.3.a. **Reacții ionice în soluție**

Procesele ionice în soluție pot fi abordate atît în lumina teoriei ciocnirilor, luînd în considerare și interacțiunile electrostatice [8, 9], cît și în lumina teoriei vitezelor absolute [3].

Folosind, de exemplu, formularea termodinamică a ecuației de viteză absolută, în ipoteza că coeficientul de transmisie are o valoare unitară:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \qquad (IX-19)$$

se poate arăta că energia Gibbs de activare, $\Delta G^{\neq}$, este dată de suma a trei termeni:

1. Energia Gibbs de activare în absența forțelor electrostatice, $\Delta G_0^{\neq}$.
2. Energia Gibbs de activare datorită interacțiunii electrostatice dintre moleculele de reactanți, $\Delta G_{es}^{\neq}$.
3. Energia Gibbs de activare datorită interacțiunii electrostatice dintre molecule de reactanți și alte particule cu sarcină din soluție, care nu participă la reacție, $\Delta G_{\mu}^{\neq}$.

Prin urmare, putem scrie:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + \Delta G_{es}^{\neq} + \Delta G_{\mu}^{\neq} \qquad (IX-20)$$

Menționăm că formularea termodinamică a ecuației de viteză este preferată în discutarea teoriei reacțiilor ionice în soluție, cu toate că este mai puțin exactă, din cauză că se pot evalua teoretic contribuțiile diferiților factori la energia Gibbs de activare.

$\Delta G_0^{\neq}$ se datorește, în primul rînd, forțelor chimice dintre reactanți care se manifestă în timpul formării complexului activat, fiind o caracteristică a reacției propriu-zise, $\Delta G_{es}^{\neq}$ depinde de constanta dielectrică a mediului, în timp ce $\Delta G_{\mu}^{\neq}$ și de tăria ionică a soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Termenul $\Delta G_0^{\neq}$, neelectrostatic, poate fi asemuit cu energia Gibbs de activare a reacției într-un mediu cu o constantă dielectrică $D_\varepsilon = \infty$, cînd se anulează toate forțele de interacțiune electrostatice, iar problema evaluării termenului $\Delta G_0^{\neq}$ devine similară cu cea a evaluării energiei Gibbs de activare pentru reacția în fază gazoasă. Contribuțiile interacțiunilor electrostatice și ale atmosferei ionice la $\Delta G^{\neq}$ sînt specifice reacțiilor în soluție, astfel că vor fi discutate mai pe larg în cele ce urmează.

IX.3.a.1. *Contribuția interacțiunii electrostatice*, $\Delta G_{es}^{\neq}$.

Modelul de calcul cel mai simplu pentru evaluarea contribuției electrostatice la energia Gibbs de activare, $\Delta G_{es}^{\neq}$, consideră particulele reactante ca două sfere conducătoare, avînd respectiv sarcinile $Z_A\varepsilon$ și $Z_B\varepsilon$, și razele r_A și r_B, care trebuie să se apropie la distanța $r_{\neq}$ caracteristică complexului activat, într-un mediu dielectric continuu, avînd constanta dielectrică D_ε.

Energia Gibbs molară necesară pentru apropierea ionilor la distanța $r_{\neq}$ este dată de expresia:

$$\Delta G_{es}^{\neq} = -\int_{\infty}^{r_{\neq}} N_L \frac{Z_A Z_B \varepsilon^2}{D_\varepsilon x^2}\, dx = \frac{Z_A Z_B \varepsilon^2}{D_\varepsilon r_{\neq}} N_L \qquad (IX-21)$$

Se observă că contribuția electrostatică la energia Gibbs de activare este invers proporțională cu constanta dielectrică D_ε a solventului. Semnul acestei contribuții depinde de sarcinile electrice ale reactanților.

Prin urmare, în cazul cînd se poate admite $\Delta G_{\mu}^{\neq} = 0$ (adică fie în soluție foarte diluată, cînd tăria ionică se apropie de zero, fie că s-au extrapolat constantele de viteză pentru tăria ionică zero), se poate formula pentru constanta de viteză a reacției expresia:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT} - \frac{\Delta G_{es}^{\neq}}{RT} \qquad (IX-22)$$

respectiv:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Z_A Z_B \varepsilon^2 \cdot N_L}{RT D_\varepsilon r_{\neq}} \qquad (IX-22\,a)$$

în care k_0 reprezintă coeficientul de viteză pentru reacția într-un mediu cu constanta dielectrică infinit de mare.

Se observă că în conformitate cu teoria formulată, variația log constantelor de viteză pentru reacțiile în soluție, în funcție de constanta dielectrică a mediului, ar trebui să fie lineară. Verificarea practică a acestei relații se lovește de dificultatea că variația constantei dielectrice a mediului nu poate fi realizată, decît prin modificarea naturii solventului, ceea ce însă mai poate afecta atît $\Delta G_0^{\neq}$, cît și $r_{\neq}$.

Totuși se cunosc cîteva studii în care legitatea prezisă de expresia dedusă este verificată experimental, cu excepția valorilor mici ale constantei dielectrice D_ε.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel de studii au fost efectuate de Laidler și Eyring[10] și respectiv King și Josephs[11]. Exemplele alese se referă la două reacții dintre ioni cu sarcină asemănătoare (a) și cu sarcini opuse (b) (figura IX – 2)

$$\text{a. } S_2O_3^{-2} + BrCH_2COO^- \overset{k_a}{\rightleftharpoons} S_2O_3CH_2COO^{-2} + Br^-$$

$$\text{b. } N_2(COO)_2^{-2} + H_3O^+ \overset{k_b}{\rightleftharpoons} HN_2(COO)_2^{-2} + H_2O \qquad \text{(IX – 23)}$$

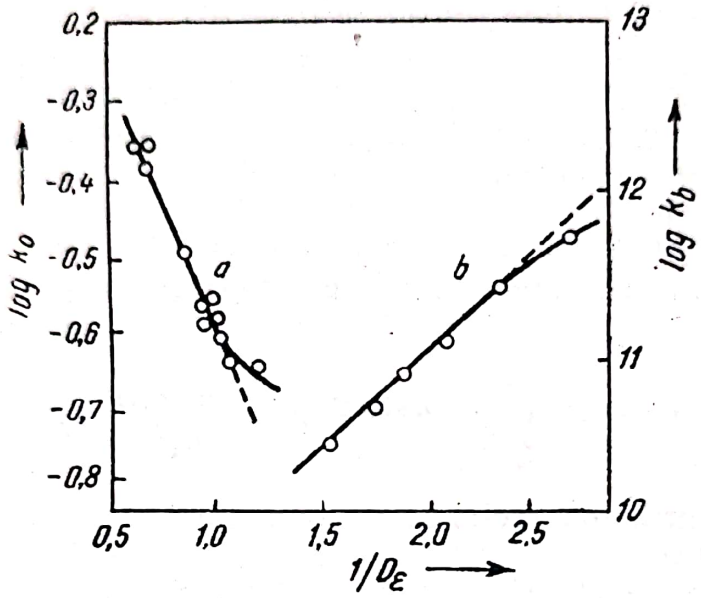


Fig. IX-2. Influența constantei dielectrice a solventului asupra vitezei de reacție la reacții ionice.

Pantele celor două curbe conduc la valori pentru $r_{\neq}$ de respectiv 5,1 Å și 3,4 Å, valori acceptabile ca ordin de mărime.

Abaterile care se observă la valori mai mici ale constantei dielectrice se pot explica fie prin formare de perechi de ioni, fie printr-o solvatare selectivă, producîndu-se astfel o discontinuitate în mediul dielectric înconjurător. Astfel de abateri se vor accentua în amestecuri de solvenți unde intervine o solvatare selectivă.

IX.3.a.2. *Contribuția atmosferei ionice*, $\Delta G_\mu^{\neq}$

Influența atmosferei ionice asupra vitezei de reacție în cazul reacțiilor ionice este demult cunoscută experimental sub denumirea de „efect de sare", deoarece o modificare a tăriei ionice într-un sistem reactant poate fi realizată prin adaos de electroliți tari (săruri), care nu participă la reacție.

În aceste condiții, variația observată a vitezei de reacție se poate datora fie unei modificări a contribuției $\Delta G_\mu^{\neq}$, iar în acest caz vorbim de un „efect de sare primar", fie unei modificări a concentrației ionilor reactanți (de exemplu în urma unei asocieri de ioni).

Atmosfera ionică, creată în urma forțelor de interacțiune coulombiene de lungă distanță dintre speciile ionice prezente, afectează atît moleculele reactante,

cît și complexul activat, astfel că contribuția atmosferei ionice poate fi exprimată prin relația :

$$\Delta G_{\mu}^{\neq} = G_{\mu}^{\neq} - (G_{\mu}^{A} + G_{\mu}^{B} + \ldots) \qquad (IX-24)$$

Pentru deducerea acestei contribuții se poate face apel la teoria Debye-Hückel a soluțiilor diluate de electroliți, care presupune că în soluții ionice distribuția Boltzmann-Maxwell nu este perturbată de existența cîmpului electric creat, admis de simetria sferică în jurul unui ion central i și avînd un potențial electric egal cu ψ_i.

Expresia acestui potențial la o oarecare distanță r de la ionul central este dată de cunoscuta relație [12] :

$$\psi_i = \frac{Z_i \varepsilon_i}{D_\varepsilon} \frac{\exp(K_D a_i)}{1 + K_D a_i} \frac{\exp(-K_D r)}{r} \qquad (IX-25)$$

în care Z_i este sarcina ionului central în jurul căruia s-a creat cîmpul electric de simetrie sferică, D_ε constanta dielectrică a mediului și a_i diametrul unei sfere în jurul ionului central, pînă la care se pot apropia ionii învecinați. K_D este constanta lui Debye, dată de expresia :

$$K_D = \left(\frac{4\pi \varepsilon^2}{D_\varepsilon k_B T} \sum_j n_j z_j^2 \right)^{1/2}$$

și care are dimensiunile unei lungimi reciproce, n_j fiind numărul particulelor ionice cu sarcina Z_j, aflate în jurul particulei centrale sub același potențial ψ_j, acest număr fiind dat de legea de distribuție a lui Boltzmann.

Potențialul electric în vecinătatea ionului central la distanța r este dat de suma potențialelor create de sarcina proprie a ionului :

$$\psi_i^i = \frac{Z_i \varepsilon}{D_\varepsilon r} \qquad (IX-26\,a)$$

și datorat atmosferei ionice :

$$\psi_i^j = \frac{Z_i \varepsilon}{D_\varepsilon r} \left(\frac{\exp(K_D a_i)\ \exp(-K_D r)}{1 + K_D a_i} - 1 \right) \qquad (IX-26\,b)$$

În soluții foarte diluate, atît $K_D a_i$ cît și $K_D r \ll 1$ astfel că se obține după dezvoltarea în serie a factorilor exponențiali și neglijarea termenilor superiori :

$$\psi_i^j \equiv - \frac{Z_i \varepsilon K_D}{D_\varepsilon (1 + K_D a_i)} \qquad (IX-27)$$

Contribuția atmosferei ionice la energia electrică a ionului central se află înmulțind potențialul ψ_i^j cu sarcina ionului.

$$G_\mu = \frac{1}{2} \psi_i^j Z_i \varepsilon_i \qquad (IX-28)$$

factorul 1/2 apărînd pentru a nu număra fiecare interacțiune de două ori.

Înlocuind valoarea lui ψ_i^j se obține :

$$G_\mu = - \frac{Z_i^2 \varepsilon^2}{2 D_\varepsilon} \cdot \frac{K_D}{1 + K_D a_i} \qquad (IX-29)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această expresie mai poate fi reformulată, ținînd seama de ecuația de definiție a tăriei ionice:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

cît și de relația de legătură dintre concentrația și numărul particulelor:

$$C_i = \frac{1000 n_i}{N_L}$$

N_L fiind numărul lui Avogadro, n_i numărul de moli, factorul 1 000 apărînd pentru exprimarea concentrației în moli/litru. Cu aceasta, constanta lui Debye va fi dată de expresia următoare:

$$K_D = \left(\frac{8\pi N_L \varepsilon}{1\,000\, D_\varepsilon k_B T}\right)^{1/2} \mu^{1/2} = A\mu^{1/2}$$

astfel că energia Gibbs datorită atmosferei ionice devine egală cu:

$$G_\mu = -\frac{Z_i^2 \varepsilon^2}{2D_\varepsilon} \cdot \frac{A\mu^{1/2}}{1 + a_i A \mu^{1/2}} \cdot \qquad (IX-30)$$

Folosind această expresie, se poate evalua contribuția atmosferei ionice la energia Gibbs de activare din relația:

$$\Delta G_\mu^{\neq} = -[(Z_A + Z_B)^2 - (Z_A^2 + Z_B^2)] \frac{\varepsilon^2 A}{2D_\varepsilon} \cdot \frac{\mu^{1/2}}{1 + aA\mu^{1/2}}$$

respectiv:

$$\Delta G_\mu^{\neq} = -\frac{Z_A Z_B \varepsilon^2 A}{D_\varepsilon} \frac{\mu^{1/2}}{1 + a A \mu^{1/2}} \qquad (IX-31)$$

presupunînd că sferele înconjurătoare în jurul ionilor au același diametru, a, indiferent de natura ionului central.

Ținînd seama de acest rezultat, expresia pentru constanta de viteză a unei reacții ionice devine egală cu:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G_0^{\neq}}{RT} - \frac{Z_A Z_B \varepsilon^2 N_L}{RT D_\varepsilon r_{\neq}} + \frac{Z_A Z_B \varepsilon^2 N_L A \mu^{1/2}}{RT D_\varepsilon (1 + a A \mu^{1/2})} \qquad (IX-32)$$

relație cunoscută sub denumirea de ecuația Brőnsted-Christiansen-Scatchard.

Folosind o constantă de viteză pentru tărie ionică egală cu zero, $k_{(\mu=0)}$ (și care poate fi dedusă prin extrapolare, și ținînd seama că în soluție diluată se poate admite $aA\mu^{1/2} \ll 1$) se obține cuprinzînd primii trei termeni din ecuație (IX–32) în constanta $k_{(\mu=0)}$, expresia:

$$\ln \frac{k}{k_{(\mu=0)}} = Z_A Z_B N_L \frac{\varepsilon^2 A}{RT D_\varepsilon} \mu^{1/2} \qquad (IX-32\,a)$$

Această relație a fost formulată pentru prima dată de Brőnsted [13]. *Din expresia Brőnsted rezultă că creșterea tăriei ionice conduce la o scădere a vitezei de reacție în cazul reacțiilor chimice dintre ionii cu sarcină opusă și la o mărire a acesteia, la reacțiile dintre ionii cu sarcină identică.*

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate că se întîmplă mari dificultăți experimentale în verificarea ecuației lui Brőnsted, rezultatele redate în figura IX-3 arată că cel puțin în soluții cu tărie ionică mică (sub 0,01 în cazul electroliților mono-mono-valenți) concordanța cu teoria este mulțumitoare. Abateri serioase se observă mai ales în soluții ale ionilor cu valență mai mare și soluții mai concentrate, ele fiind explicate, în primul rînd, prin fenomenul de asociere.

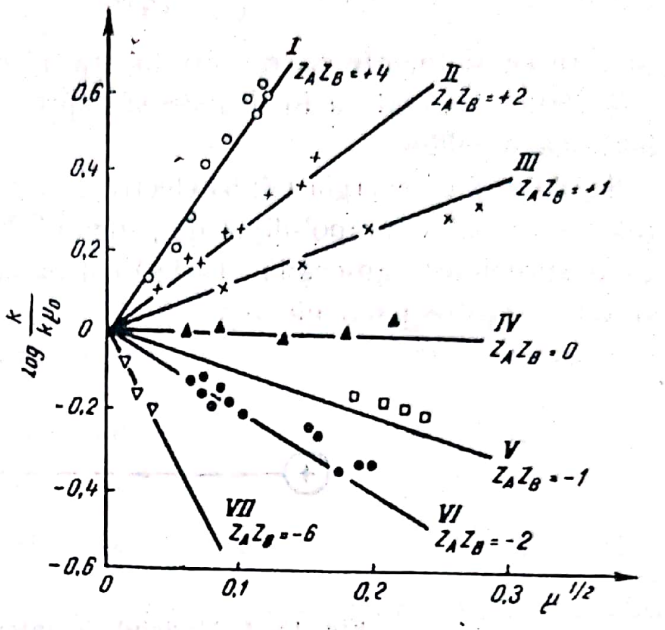


Fig. IX-3. Influența tăriei ionice asupra reacțiilor ionice în soluție :

o=$[Co(NH_3)_5Br]^{+2} + Hg^{+2} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{+3} + (HgBr)^+$

+ − $S_2O_8^{-2} + {}_2I^- \rightleftharpoons I_2 + {}_2SO_4^{-2}$

x=$[O_2N{=}N.COOC_2H_5]^- + OH^- \leftrightarrows N_2O + CO_3^{-2} + C_2H_5OH$

▲=inversia zaharozei

□=$H_2O_2 + {}_2H_3O^+ + {}_2Br^- \rightleftharpoons {}_4H_2O + Br_2$

●=$[Co(NH_3)_5Br]^{+2} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5(OH)]^{+2} + Br^-$

▽=$Fe^{+2} + [Co(C_2O_4)_3]^{-3} \rightleftharpoons Fe^{+3} + [Co(C_2O_4)_3]^{-4}$

IX.3.b. Reacții ion-dipol și dipol-dipol

Dacă în cazul reacțiilor dintre ioni, contribuțiile efectelor interacțiunii electrostatice sînt suficient de mari pentru a acoperi eventuale alte influențe ale solventului, în afara celor datorită variației constantei dielectrice și care afectează în primul rînd interacțiunile electrostatice, în cazul reacțiilor ion-dipol și dipol-dipol aceste interacțiuni sînt cu mult mai slabe. Din această cauză efectul de solvent nu se mai poate exprima numai prin modificarea constantei dielectrice. Acest lucru îngreunează în mod simțitor specificarea efectului de solvent în cazul unor astfel de reacții.

În general, contribuțiile electrostatice și ale tăriei ionice la energia Gibbs de activare în cazul reacțiilor ion-dipol sau dipol-dipol vor fi mici în comparație cu a altor efecte de solvent și greu de verificat experimental.

Notînd cu μ^0 momentul dipol al moleculei polare și cu θ unghiul dintre axa dipolului și direcția de apropiere a celei de a doua particule (ion sau dipol — vezi fig. IX-4) se pot formula următoarele expresii pentru energiile Gibbs de activare ale contribuțiilor electrostatice.

Reacția ion-dipol :

$$\Delta G_{is}^{\neq} = + \frac{Z \varepsilon \mu^0 \cos\theta}{D_s r_{\neq}^2} \qquad (IX-33)$$

Reacţii dipol-dipol :

$$\Delta G_{es}^{\neq} = \left(\frac{2\mu_1^0 \mu_2^0 \cos\theta_1 \cos\theta_2}{D_\varepsilon r_{\neq}^3} + \frac{\mu_1 \mu_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2}{D_\varepsilon r_{\neq}^3} \right)$$

în care ca şi înainte $r_{\neq}$ reprezintă „raza" caracteristică complexului activat.

Trebuie subliniat că în deducerea expresiilor (IX−33) s-a neglijat polarizabilitatea dipolilor.

Se observă că energia Gibbs electrostatică de activare depinde în cazul reacţiilor ion-dipol sau dipol-dipol de „unghiul de ciocnire", θ. Energetic favorabilă va fi apropierea cap-coadă (θ=180°) deoarece în acest caz se manifestă forţe atractive dintre particule (fig. IX-4).

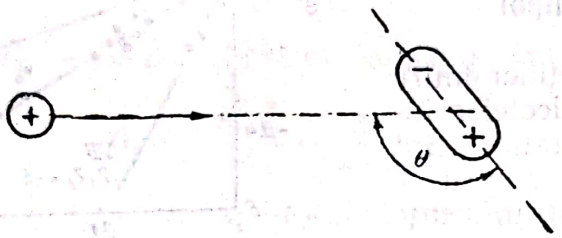


Fig. IX-4. Modelul de interacţiune pentru reacţiile ion-dipol

Totuşi efecte sterice pot împiedica această „ciocnire" energetic favorabilă.

În ipoteza reacţiilor cap-coadă, favorizate energetic, putem formula în analogie cu relaţiile (IX−22) pentru reacţiile ion-dipol şi dipol-dipol respectiv expresiile :

$$\ln\left(\frac{k}{k_{\mu=0}}\right) = \frac{Z_B N_L \mu^0}{RT D_\varepsilon} \cdot \frac{1}{r_{\neq}^2} \qquad \text{(IX−34)}$$

şi :

$$\ln\left(\frac{k}{k_{\mu=0}}\right) = \frac{2N_L \mu_1^0 \mu_2^0}{RT D_\varepsilon} \cdot \frac{1}{r_{\neq}^3}$$

care ne arată că şi în acest caz dependenţa log k în funcţie de $1/D_\varepsilon$ trebuie să fie lineară, panta dreptelor pozitive indicînd o orientare favorabilă a speciilor reactante. Totuşi, datorită valorii mai mici a momentului dipol şi a faptului că raza complexului activat intervine la puterea a doua şi respectiv a treia, efectul este suficient de mic şi adeseori acoperit de efectele de solvatare ale solvenţilor.

Au fost propuse şi alte relaţii teoretice pentru interpretarea reacţiilor ion-dipol şi dipol-dipol care sînt pe larg discutate de Amis [14].

Privitor la influenţa atmosferei ionice, subliniem că relaţia dedusă în ipoteza teoriei simple Debye-Hückel (IX−32) prezice că dacă unul din reactanţi nu are sarcină, reacţia nu ar trebui să prezinte „efectul de sare primar", ceea ce se confirmă numai în cazul soluţiilor foarte diluate.

Scanned with OKEN Scanner

În soluții mai concentrate, în schimb, s-a găsit în unele cazuri o dependență liniară între logaritmul constantei de viteză și tăria ionică, μ^{25}, pentru care s-au prezentat și diferite explicații teoretice.

IX.4. REACȚII DE TRANSFER ELECTRONIC ȘI PROTONIC ÎN SOLUȚIE

IX.4.a. **Reacții de transfer electronic**

Reacțiile de transfer electronic constituie un caz special al reacțiilor de oxidoreducere în decursul cărora unul sau mai mulți electroni migrează între doi ioni reactanți, ca de exemplu în cazul reacției de oxido-reducere dintre cationii unor metale de tranziție

$$Fe^{+2} + Ce^{+4} \rightleftharpoons Fe^{+3} + Ce^{+3} \qquad (IX-35\,a)$$

sau al reacției de schimb izotopic:

$$Fe^{+2} + {}^{*}Fe^{+3} \rightleftharpoons Fe^{+3} + {}^{*}Fe^{+2} \qquad (IX-35\,b)$$

Studiul acestor reacții de transfer electronic a fost dezvoltat mult, mai ales în ultimele două decenii după elaborarea tehnicii de lucru pentru studiul reacțiilor rapide în soluție, cunoscîndu-se încercări de sistematizare a rezultatelor și a teoriilor formulate pentru explicarea mecanismului acestor procese [16 17].

În ceea ce privește mecanismul reacțiilor de transfer electronic se admit în prezent două căi posibile de reacție, pornind de la ipoteza că ionii din soluție pot fi înconjurați de două sfere de molecule (dacă ne referim la ionii metalelor de tranziție): sfera de coordinație a liganzilor și sfera de solvatare.

Ținînd seama de acest lucru, în complexul activat poate interveni o intercalare sau numai a sferelor exterioare, de solvatare, sau și a sferelor interioare de coordinație.

În primul caz, sferele interioare de coordinație rămîn neafectate în timpul formării complexului activat, care are o structură mai afînată. Dacă reacția decurge prin mecanismul sferei interioare, atunci transferul de electroni este precedat de substituția unui ligand din sfera de coordinație a unui reactant în sfera de coordinație a celui de al doilea reactant, formîndu-se un complex activat mai compact în punte, alcătuită din ligandul care s-a substituit.

Ligandul din punte înlesnește transferul de electroni prin reducerea forțelor de repulsie dintre cei doi ioni, acționînd ca un conductor al sarcinii electrice.

Ținîndu-se seama că procesul de substituție al liganzilor este un proces relativ lent, reacțiile de transfer electronic mai rapide vor decurge prin mecanismul cu sfere exterioare, în timp ce reacțiile de transfer electronic mai „lente" (noțiunea este folosită aici în sens relativ) vor avea loc preferențial prin mecanismul sferei interioare.

Multe dintre reacțiile de transfer electronic studiate decurg destul de complex, cu formarea unei serii de specii intermediare ionice și radical-ionice, astfel că mecanismul majorității reacțiilor ionice este încă nelămurit, cunoscîndu-se o serie de propuneri și a altor mecanisme de reacție pentru explicarea proceselor de transfer electronic.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește energia Gibbs de activare a reacțiilor cu transfer electronic, ea conține și contribuțiile specifice fenomenului de transfer electronic fiind dată de expresia :

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G_0^{\neq} + \Delta G_{es}^{\neq} + \Delta G_{\mu}^{\neq} + \Delta G_{s.i.}^{\neq} + \Delta G_{s.e.}^{\neq} \qquad (IX-36)$$

Termenul $\Delta G_0^{\neq}$ se referă, după cum se știe, la ruperea și formarea de legături covalente în complexul activat, astfel că va avea o contribuție neglijabilă la majoritatea reacțiilor de transfer electronic, și mai ales în cazul celor prin sfera exterioară. Contribuțiile electrostatice, $\Delta G_{es}^{\neq}$ și de tărie ionică $\Delta G_{\mu}^{\neq}$, la energia Gibbs de activare se evaluează în mod obișnuit.

Calculul contribuțiilor de rearanjare a sferei interioare $\Delta G_{s.i.}^{\neq}$ sau o sferă exterioară $\Delta G_{s.e.}^{\neq}$ este discutat pe larg mai ales de Marcus [17].

Relațiile deduse de Marcus se prezintă după cum urmează :

$$\Delta G_{s.i.}^{\neq} = \frac{n f_A f_B (d_A - d_B)^2}{2 (f_A + f_B)} \qquad (IX-36\ a)$$

în care f_A și f_B se referă la constantele de forțe pentru legătura metal-ligand ale ionilor reactanți, A și B, n fiind numărul legăturilor coordinative și d distanțele de echilibru ale legăturilor respective, și :

$$\Delta G_{s.e.}^{\neq} = \frac{(\Delta Z)^2 \varepsilon^2}{\gamma r^{\neq}} \left(\frac{1}{n_s^2} - \frac{1}{D_\varepsilon} \right) \qquad (IX-36\ b)$$

în care n_s este indicele de refracție al solventului, D_ε, constanta lui dielectrică, $r_{\neq}$ distanța dintre centrii ionilor în complexul activat și (ΔZ) numărul electronilor care se transferă.

IX.4.b. Reacții de transfer protonic

Un al doilea tip de reacții ionice speciale, de asemenea mult timp considerate reacții instantanee, îl constituie reacțiile de transfer protonic care stau la baza concepției lui Brőnsted [18] despre acizi și baze. După Brőnsted un acid este o specie din soluție, care tinde să elimine un proton, în timp ce bazele primesc un proton, conform reacției de transfer :

$$HX + Y \rightarrow X + HY$$

Mecanismul de reacție pentru transferul de proton cuprinde următoarele trei echilibre succesive rapide.

1. Difuzia reactanților unul către celălalt, suficient de aproape, pentru a se forma o punte de hidrogen

$$HX + Y \overset{1}{\rightleftharpoons} [XH, Y]^{\neq} \qquad (IX-37)$$

Scanned with OKEN Scanner

2. Transferul protonului din punte

$$[XH,Y]^{\neq} \overset{2}{\rightleftharpoons} [X, HY]^{\neq}$$

3. Separarea produşilor de reacţie prin difuzie

$$[X, HY]^{\neq} \overset{3}{\rightleftharpoons} X + HY$$

Admiţînd ipoteza stării staţionare pentru complecşii intermediari $[XH, Y]^{\neq}$ şi $[X, HY]^{\neq}$ se poate evalua constanta de viteză k_{ef} a reacţiei directe:

$$\frac{d[HY]}{dt} = k_{ef}[HX][Y] \qquad (IX-38)$$

Neglijîndu-se la grade mici de transformare posibilitatea de desfăşurare a reacţiei opuse, $W_{-3} \to 0$, se poate formula în ipoteza stării staţionare pentru complecşii intermediari:

$$\frac{d[XH,Y]^{\neq}}{dt} = k_1[HX][Y] + k_{-2}[X, HY]^{\neq} - (k_2 + k_{-1})[XH, Y]^{\neq} \equiv 0$$

şi:

$$\frac{d[X,HY]^{\neq}}{dt} = k_2[HX, Y]^{\neq} - (k_3 + k_{-2})[X, HY]^{\neq} \equiv 0$$

de unde rezultă

$$[X, HY]^{\neq} = \frac{k_1 k_2 [XH][Y]}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3}$$

Ţinînd seama că în conformitate cu echilibrul 3 se poate formula pentru grade mici de transformare ecuaţia de viteză:

$$\frac{d[HY]}{dt} = k_3[X, HY]^{\neq}$$

respectiv, înlocuind concentraţia complexului intermediar $[X, HY]^{\neq}$

$$\frac{d[HY]}{dt} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3}[HX][Y] \qquad (IX-38\,a)$$

astfel că rezultă:

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}(k_{-2} + k_3) + k_2 k_3} \qquad (IX-39)$$

respectiv:

$$\frac{1}{k_{ef}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 k_3} + \frac{1}{k_1}$$

care ne arată că vom putea discuta trei cazuri limită:

Scanned with OKEN Scanner

a. Reacția de formare a complexului activat este controlată de difuzie, adică k_{-2} și $k_{-1} \ll k_2$ și k_3; astfel că expresia (IX−39) se reduce la:

$$k_{ef} = k_1 \qquad \text{(IX−39 } a\text{)}$$

b. Transferul de proton în complex este procesul determinant de viteză, adică avem $k_2 \ll k_{-1}$ și $k_{-2} \ll k_3$, rezultînd:

$$k_{ef} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \quad \text{respectiv} \quad k_{ef} = K_1 k_2 \qquad \text{(IX−39 } b\text{)}$$

înțelegînd prin K_1 constanta echilibrului respectiv.

c. Reacția de desfacere a complexului (de formare a produșilor de reacție) este controlată de difuzie, adică k_2 și $k_3 \ll k_{-2}$ și k_{-1}, obținîndu-se:

$$k_{ef} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}\ k_{-2}} \quad \text{respectiv} \quad k_{ef} = K_1 K_2 k_3 \qquad \text{(IX−39 } c\text{)}$$

Ținînd seama de rapiditatea mare a reacțiilor de transfer protonic, totuși practic va fi suficient de greu de a stabili care este procesul determinant de viteză. Fiind totuși procesul cel mai puțin favorabil energetic, formarea punții de hidrogen, de care este legată transferul de proton, obișnuit va influența în măsură mai mare viteza de desfășurare a reacției de transfer protonic.

Un caz particular al proceselor de transfer de proton îl constituie reacțiile de cataliză acidă și bazică. Aceste reacții cuprind cel puțin o treaptă de transfer protonic între catalizatorul și substratul protonat (cataliză acidă) sau deprotonat (cataliză bazică) continuînd apoi procesul chimic în soluție.

IX.4.b.1. *Cataliza acidă și bazică.*

În funcție de mecanismul reacției de cataliză acidă sau bazică se pot deosebi în principiu două tipuri de procese.

a. – Reacția de cataliză specifică; în acest caz reacția chimică de descompunere monomoleculară este precedată de un echilibru rapid de protonare a substratului Y

$$\begin{aligned} &HX + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} X + HY \quad \text{rapid} \\ &HY \xrightarrow{k_1} \text{produși} \quad \text{lent} \end{aligned} \qquad \text{(IX−40)}$$

Admițînd pentru substratul protonat HY condiția de stare staționară:

$$[HY] = \frac{k_2 (HX)\,[Y]}{k_{-1} + k_{-2} (X)}$$

se obține pentru viteza de reacție a procesului catalizat expresia:

$$W = k_1 [HY] = \frac{k_1 k_2 [HX]\,[Y]}{k_1 + k_{-2} ([X]} \qquad \text{(IX−41)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere că în ipoteza echilibrului rapid de protonare $k_{-2}[X] \gg k_1$ și că constanta de disociere a acidului este: $K_{HX} = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$, se obține, înlocuind în (IX−41), ecuația de viteză:

$$W = \frac{k_1 k_2 [H^+]}{k_{-2} K_{HX}} [Y] \qquad (IX-41\ a)$$

care arată că viteza de reacție depinde specific de concentrația ionilor de hidrogen. Se subliniază că în mecanismul de reacție (IX−40) s-au formulat doar procesele specifice chimice, neglijîndu-se posibilele procese de difuzie legate de „cușca" de solvent.

b. În cazul cînd reacția de transfer protonic este procesul determinant de viteză, vorbim de un proces de cataliză generală. Referindu-ne la mecanismul de reacție (IX−40), cataliza generală implică $k_1 \gg k_{-2}[X]$.

Ecuația de viteză (IX−31) se va reduce prin urmare la:

$$W = k_2 [HX] [Y] \qquad (IX-41\ b)$$

observîndu-se că viteza de reacție depinde de concentrația ca atare a acidului nedisociat. Pentru o discuție mai amănunțită a proceselor de cataliză acidă și bazică se recomandă tratatul lui Bell [19].

IX.5. RELAȚII LINEARE ALE ENERGIEI GIBBS

Una din deficiențele mari ale chimiei actuale o constituie imposibilitatea de a corela viteza și profunzimea unei reacții chimice cu structura reactanților. Din această cauză s-au propus diverse corelații între parametrii termocinetici ai reacției și diferiți alți parametri care pot fi folosiți pentru caracterizarea structurii reactanților.

Ținînd seama că atît coeficienții de viteză (în formularea termodinamică a ecuației vitezelor absolute), cît și constantele de echilibru ale reacțiilor chimice sînt legate de valori ale energiei Gibbs, adică:

$$\log K = -\frac{\Delta G^0}{2{,}303\ RT} \qquad (IX-42\ a)$$

în care ΔG^0 este energia standard Gibbs de reacție și:

$$\log k = \log \frac{RT}{N_L h} - \frac{\Delta G^{\neq}}{2{,}303 RT} \qquad (IX-42\ b)$$

în care constanta lui Boltzmann $k_B = \frac{R}{N_L}$ a fost înlocuită, iar $\Delta G^{\neq}$ reprezintă energia Gibbs de activare, se pot formula diferite corelații între cele două mărimi și diverși factori structurali, expresii cunoscute sub denumirea generală de relații lineare ale energiei Gibbs.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre relaţiile empirice lineare ale energiei Gibbs propuse şi verificate prin date experimentale amintim aici :

Ecuaţia lui Brőnsted [20] :

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \alpha \log\left(\frac{K_A}{K_{A0}}\right)$$

care caracterizează eficacitatea relativă a unui catalizator acid (sau bazic) avînd constanta de disociere K_A în comparaţie cu un acid ales ca stare de referinţă, coeficientul α ţinînd seama de treapta determinantă de viteză.

Ecuaţia lui Hammet [21]

$$\log\left(\frac{K}{K_0}\right) = \sigma\rho$$

indică reactivitatea relativă, exprimată fie prin raportul constantelor de viteză, fie prin a celor de echilibru, pentru derivaţii benzenici meta şi para substituiţi, constanta de substituţie, σ, caracterizînd ionizabilitatea (efecte polare, sau efecte inductive şi de rezonanţă), în timp ce constanta de reacţie ρ depinde de natura reacţiei.

O generalizare a relaţiei Hammet o constituie relaţia lui Taft [22].

$$\log\left(\frac{K}{K_0}\right) = \sigma^*\rho^*$$

aplicabilă şi compuşilor alifatici şi aromatici ortosubstituiţi, unde constanta de substituţie σ^* este legată de proprietăţile de legătură şi electronegativitate. Se cunosc multe alte relaţii empirice lineare ale energiei Gibbs.

O încercare de generalizare a diferitelor relaţii lineare ale energiei Gibbs aparţine lui Wells [23] şi de curînd a fost discutată critic de Popovici [5].

BIBLIOGRAFIE

1. — A. M. North „The Collision Theory of Chemical Reactions in Liquids" Methuen, London, 1964.
   J. Frenkel, „Kinetik Theory of Liquids", Oxford, 1946.
2. — D. Clark şi R. P. Wayne „The Theory of Elementary Reactions in Solution" in „Comprehensive Chemical Kinetics" vol. II, editat de C. H. Bamford şi C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdan, 1969, cap. 4, p. 302—376.
3. — S. W. Benson „The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 502.
4. — G. Scheibe şi colab. Chem. Ber. *60*, 1415 (1927).
5. — St. Popovici, Disertation, Timişoara, 1972.
6. — J. H. Hildebrand şi S. E. Wood, J. Chem. Phys. *1*, 917 (1933).
7. — A. Wasserman, Trans. Faraday Soc. *34*, 128 (1938).
8. — S. Scatchard, Chem. Rev. *10*, 229 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

9. — E. A. Moelwyn-Hughes „Kinetics of Reactions in Solution" Oxford University Press, 1947.
10. — K. J. Laidler şi H. Eyring, Ann. N. Y. Acad. Sci., *39*, 303 (1940).
11. — C. V. King şi J. J. Josephs, J. Amer. Chem. Soc., *65*, 767 (1944).
12. — H. S. Harned şi B. B. Owen „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions" ed.III-a, Reinhold Publ. Crop, New York, 1958.
13. — J. N. Brőnsted, Z. phys. Chem. *102*, 169 (1922).
14. — E. S. Amis „Solvent Effects on Reaction Rates and Mechanism". Academic Press, New York, 1966.
15. — J. N. Brőnsted şi W. F. K. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. *25*, 59 (1929).
16. — W. L. Reynolds şi R. W. Lumry „Mecanisms of Electron Transfer" Ronald Press, New York, 1966.
17. R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem. *15*, 155 (1924) ; J. Chem. Phys.*24*, 979 (1956), *26*, 867 şi 872 (1957) ; *43*, 679 (1923).
18. — J. N. Brőnsted, Rec. Trav. Chem. Phys. Bes. *42*, 718 (1923).
19. — R. P. Bell „Acid-Base Catalysis", Oxford University Press, Oxford 1941.
20. — J. N. Brőnsted şi K. Pederson, Z. Phys. Chemie, *A 108*, 185 (1923).
21. — L. P. Hammett, Chem. Rev, *17*, 125 (1935).
22. — R. W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc., *74*, 2729 (1952).
23. — P. R. Wells, Chem. Rev. *63*. 171 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

X. CATALIZA ŞI FOTOCHIMIA

În acest ultim capitol al cursului se prezintă foarte sumar doar unele dintre particularităţile cinetice ale proceselor catalitice şi ale reacţiilor ce au loc sub influenţa radiaţiilor. Fără a dezvolta se vor discuta cîteva aspecte generale ale proceselor catalitice şi fotochimice, insistîndu-se mai ales asupra caracteristicilor specifice şi a modului de abordare a problemei din punct de vedere al cineticii chimice.

X.1. PROCESELE CATALITICE

Studii minuţioase au arătat că există substanţe în prezenţa cărora se modifică hotărîtor viteza proceselor chimice, chiar dacă acestea sînt prezente în cantităţi foarte mici în sistemul de reacţie. În funcţie de acţiunea lor asupra vitezei de reacţie deosebim substanţe promotoare, care cauzează o accelerare a procesului chimic (cataliză pozitivă), şi inhibitori (cataliză negativă), care din contră frînează desfăşurarea reacţiei chimice. Una dintre primele definiţii privind procesele catalitice aparţine lui Ostwald [1], care arată că „un catalizator poate fi numit orice substanţă care influenţează viteza unei reacţii chimice, fără ca ea să apară în produşii finali ai reacţiei".

Cu toate că nu este completă, definiţia lui Ostwald scoate în evidenţă esenţa fenomenului catalitic. Trebuie totuşi subliniat că substanţele catalitice nu influenţează niciodată profunzimea unei reacţii chimice, ci doar viteza de realizare a unei stări de echilibru posibilă termodinamic, care, în absenţa catalizatorilor, se atinge mai greu.

După Hinshelwood [2], catalizatorul modifică calea reacţiei chimice, prin formarea intermediară a unui complex dintre catalizator şi reactanţi, care apoi conduce la produşii de reacţie cu (eventuala) regenerare a catalizatorului, uşurîndu-se prin aceasta desfăşurarea procesului chimic respectiv.

Astfel descompunerea termică a acetaldehidei, care probabil este o reacţie în lanţ, şi are loc cu viteză măsurabilă abia la temperaturi peste 450 °C, poate fi redată prin ecuaţia chimică globală:

$$CH_3 \cdot CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Scanned with OKEN Scanner

iar în funcție de presiune se modifică atît ordinul global, de la 2 la 2/3, cît și energia de activare, de la 46 la 50 kcal/mol. La un adaos de mici cantități de iod, viteza de reacție crește cu peste 1 000 de ori, depinzînd de concentrația iodului, iar energia de activare scade la 32 kcal/mol. Experimental s-a constatat că iodul dispare imediat la începutul procesului, concentrația lui menținîndu-se mică pînă aproape de sfîrșitul reacției, cînd iodul se regenerează [3].

Procesul catalitic poate fi reprezentat prin următorul șir de reacții succesive:

$$CH_3 \cdot CHO + I_2 \rightarrow CH_3I + HI + CO \quad \text{(reacție rapidă)}$$

$$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2 \quad \text{(reacție lentă)}$$

Trebuie subliniat însă că nu întotdeauna complexul format dintre reactant și catalizator este o substanță stabilă, ca în exemplul prezentat mai sus, ci că adesea intermediarul reprezintă o specie chimică foarte activă.

În afară clasificării după acțiunea asupra vitezei reacțiilor chimice, cînd vorbim de cataliză (pozitivă) și inhibiție (cataliză negativă), o sistematizare mai familiară a proceselor catalitice ține seama de faza în care se desfășoară acestea.

După acest ultim criteriu, deosebim reacții catalitice omogene și reacții catalitice eterogene. Unii autori mai deosebesc suplimentar și procesele catalitice specifice reacțiilor în lanț și de polimerizare.

Din definițiile prezentate în literatura de specialitate pentru catalizatori, rezultă că substanțele care accelerează o reacție chimică prin realizarea unor echilibre noi, nu fac parte din categoria catalizatorilor.

În consecință, reacțiile chimice necatalizată și catalizată pot fi prezentate după cum urmează:

Reacția necatalizată:

$$R \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P \qquad (X-1)$$

Reacția catalizată:

$$R + C \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} P + C$$

și ținînd seama că conform definiției acceptată pentru catalizatori, poziția echilibrului nu este modificată, adică avem $(\Delta G^\circ)_1 = (\Delta G^\circ)_2$, putem formula în baza izochorei de reacție că:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad \text{respectiv} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{k_{-1}}{k_{-2}}. \qquad (X-2)$$

Cu alte cuvinte, *sub acțiunea catalizatorului vitezele reacției directe și opuse sînt influențate în aceeași măsură.*

Se observă că reacția catalitică decurge în cîteva etape succesive, care, în cazul particular al unei reacții chimice obișnuite de ordin I se pot reprezenta în modul următor:

Reacția necatalizată:

$$R \xrightarrow{k_1^\circ} P. \qquad (X-3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția catalizată :

$$R+C \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X \xrightarrow{k_2} P+C.$$

În funcție de probabilitățile de desfășurare a diferitelor etape ale proceselor catalitice, putem deosebi două cazuri limită :

1. Dacă reacția opusă formării intermediului este rapidă în comparație cu reacția de formare a produsului final din intermediar, adică în cazul cînd $k_{-1} \gg k_1$, atunci practic X atinge concentrația sa de echilibru, care este puțin perturbată de reacția de formare a produsului. Un astfel de intermediar este numit un „intermediar Arrhenius", pentru care se poate admite ipoteza stării staționare :

$$\frac{d[X]}{dt} = k_2[R][C] - k_{-1}[X] - k_1[X] = 0$$

de unde rezultă că :

$$[X] = \frac{k_2[R][C]}{k_{-1}+k_1}$$

astfel că viteza de reacție va fi dată de expresia :

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[X] = \frac{k_2}{1+\frac{k_{-1}}{k_1}}[R][C]. \qquad (X-4)$$

Ținînd seama de complexitatea mecanismului reacțiilor catalitice și de dificultățile întîmpinate la determinarea diferitelor concentrații individuale în timpul procesului, se recomandă în general utilizarea „metodei vitezelor inițiale", adică studiul reacției în stadiile ei inițiale, cînd este încă neglijabilă variația concentrației reactanților

$$\left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t \to 0} = W_i = \frac{k_2}{1+\frac{k_{-1}}{k_1}}[R]_0[C]_0. \qquad (X-4\ a)$$

2. Dacă în schimb reacția de formare a produsului este mai rapidă, adică dacă $k_1 \gg k_{-1} \sim k_2$, atunci X este numit un „intermediar tip van't Hoff", iar viteza globală a reacției este determinată de viteza mai înceată de formare a intermediarului.

$$W_0 = k_2[R]_0[C]_0 \qquad (X-5)$$

În cazul reacțiilor catalitice cu „intermediar tip Arrhenius", accelerarea vitezei de reacție se va produce mai degrabă pe seama scăderii energiei globale de activare, în timp ce la reacțiile cu „intermediar tip van't Hoff", accelerarea este cauzată de o creștere a factorului preexponențial. Experimental au fost observate ambele efecte, iar în tabela X-1 se prezintă cîteva exemple tipice [4].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela X-1

Parametrii cinetici ai reacțiilor necatalitice și catalitice

Reacția	Cătalizatorul	E kcal/mol	$\log A$ $(l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$
Descompunerea CH_3CHO	fără	46—50	
	vapori I_2	32,5	
Descompunerea NO	fără	58,5	
	vapori I_2	49,0	
	vapori Pt	32,5	
	vapori Au	29,0	
orto $H_2 \rightarrow$ para H_2	fără	60	
	Au	17,5	
	Cu	10—12	
	Pd	4	
Inversia zahărului	H^+	25	
	Invertază	13	
Iodurarea acetonei	C_2H_5COOH	19,4	8,83
	CH_3COOH	20,0	9,37
	$CH_2ClCOOH$	19,2	10,03
	H^+	20,7	12,40
Mutarotația glucozei	CH_2ClCOO^-	18,4	11,77
	CH_3COO^-	18,2	12,47
	PO_4^{-3}	17,8	13,65
	OH^-	17,7	17,15

X.1.a. **Cataliza omogenă**

Cu toate că majoritatea reacțiilor catalitice importante din punct de vedere industrial sînt procese catalitice eterogene, după cum subliniază și Frost și Pearson [5], totuși studiul catalizei omogene are o importanță mare pentru înțelegerea mecanismului reacțiilor chimice.

Dintre procesele catalitice omogene în fază gazoasă, amintim pe lîngă reacțiile de inițiere a proceselor în lanț și cunoscuta reacție de cataliză cu oxizi de azot a oxidării bioxidului de sulf.

Reacția de oxidare directă trimoleculară cu oxigen este un proces lent

$$2\ SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{lent}} 2\ SO_3$$

procesul corespunzător de oxidare a oxidului de azot

$$2\ NO + O_2 \xrightarrow{\text{rapid}} 2\ NO_2$$

fiind cu mult mai rapid, ca și procesul de oxidare cu bioxid de azot a bioxidului de sulf,

$$NO_2 + SO_2 \xrightarrow{\text{rapid}} NO + SO_3$$

regenerîndu-se, totodată, și oxidul de azot, care poate juca astfel rolul de catalizator în reacția de oxidare a bioxidului de sulf.

În general, majoritatea reacțiilor catalitice în fază gazoasă au loc cu participarea catalitică a oxizilor de azot sau a halogenilor. Mai greu este însă de apreciat, dacă aceste reacții sînt procese moleculare sau în lanț, în multe cazuri purtîndu-se discuții asupra naturii acestor procese catalitice, iar o serie de reacții considerate pînă nu de mult moleculare, s-au dovedit în urma unor studii mai noi ca fiind procese în lanț.

Cele mai des întîlnite procese catalitice omogene în soluție sînt reacțiile catalizate de acizi și baze propriu-zise. În afară de aceasta sînt frecvente reacțiile chimice catalizate de ionii metalici și reacțiile catalitice prin transfer de electroni.

Dintre reacțiile catalitice organice cele mai cunoscute, amintim reacțiile Friedel-Crafts de alchilare sau acilare a compușilor aromatici, reacțiile de esterificare, de hidroliză a esterilor, nitrililor etc.

X.1.b. **Procese catalitice eterogene**

Dintre multitudinea aspectelor ale cineticii chimice, probabil cataliza eterogenă a constituit subiectul celor mai numeroase și controversate studii, ceea ce se explică, în primul rînd, prin deosebita importanță industrială a acestor procese.

Ținîndu-se seama de faptul că catalizatorul influențează doar viteza de reacție, dar nu și echilibrul procesului (întrucît el se regenerează la sfîrșitul procesului), nu se poate prezenta o interpretare cinetică generală a comportării catalizatorilor, ea fiind totdeauna legată de mecanismul de reacție, care bineînțeles este specific pentru fiecare caz în parte.

Totuși se pot discuta cîteva aspecte comune ale catalizei eterogene și care se referă, în primul rînd, la cataliza în sistemul solid-gaz, cu toate că fenomenul de cataliză eterogenă cuprinde un domeniu cu mult mai mare.

Orice reacție catalitică eterogenă în sistemul solid-gaz presupune adsorbția particulelor gazoase pe suprafața solidului, reacția chimică propriu-zisă și desorbția produșilor de reacție (dacă reacția a avut loc numai între particole adsorbite pe suprafață).

Prin urmare, este vorba de un proces foarte complex în mai multe etape, iar în funcție de condițiile de reacție, oricare dintre aceste etape poate deveni determinantă pentru viteza de reacție.

Din această cauză cinetica reacțiilor catalitice discută, în general, doar cazurile limită, iar studiile experimentale efectuate cu scopul elucidării fenomenului de cataliză sînt pe cît posibil astfel conduse, încît procesul să se desfășoare în condiții cît mai apropiate de cazurile limită teoretice. Acest lucru îngreunează deosebit de mult prezicerea desfășurării procesului în condiții practice, normale.

Scanned with OKEN Scanner

Studiile experimentale au arătat că vitezele de sorbție (adsorbție fizică sau chemosorbție) variază în limite foarte largi și sînt influențate pe lîngă de natura reactanților și a solidului și de difuzia gazelor din volum către suprafața catalizatorului solid. Obișnuit viteza de difuzie este mare în comparație cu viteza proceselor de sorbție sau a celor chimice pe suprafața catalizatorului, mai ales în cazul proceselor solid-gaz, astfel că se poate admite instalarea echilibrelor de adsorbție-desorbție. Cu toate acestea nu este exclusă nici desfășurarea proceselor catalitice în domeniul difuziei, cînd viteza de reacție este determinată de viteza mai lentă a procesului de difuzie, impunîndu-se prin urmare, întotdeauna o verificare experimentală dacă procesul catalitic decurge în domeniul cinetic, în care procesul chimic este mai lent, sau în domeniul de difuzie.

În majoritatea studiilor de cataliză eterogenă, desfășurarea procesului (viteza de reacție) este urmărită prin viteza de dispariție (apariție) a reactantului (produsului) din faza gazoasă. Numai în cazul cînd procesul se rezumă la o simplă adsorbție fizică a particulelor gazoase pe suprafața solidului, acesta poate fi studiat și prin variația proprietăților suprafeței solidului, cum ar fi de exemplu prin potențialul de contact, conductibilitatea superficială, emisia de electroni etc. Aceste studii aduc o mare contribuție la cunoașterea fenomenului de cataliză, deoarece adsorbția constituie o etapă hotărîtoare a proceselor catalitice eterogene.

Prin aceasta se și explică numeroasele studii și tratate publicate, privind fenomenele de sorbție, iar în cele ce urmează se vor prezenta doar cîteva observații mai generale, recomandîndu-se celor interesați urmărirea literaturii de specialitate [6].

Pe lîngă studiul privind natura și suprafața, respectiv porozitatea solidului, o importanță deosebită s-a acordat examinării diferitelor tipuri de sorbție pe aceste solide, în vederea stabilirii legilor care să permită evaluarea numărului de particule adsorbite în diferitele condiții și cu care este proporțională viteza procesului chimic catalitic.

Aceste studii au scos în evidență o varietate mare de fenomene de sorbție, atît în ceea ce privește natura interacțiunii dintre particula sorbită și suprafața adsorbantă, cît și regularitatea răspîndirii și numărul straturilor de particule adsorbite pe suprafața solidului. Prin această complexitate a fenomenelor se explică și marea varietate de izoterme de adsorbție raportate în literatura de specialitate, iar în tabela X-2 se prezintă cîteva dintre aceste izoterme de adsorbție, care leagă fracțiunea de suprafață acoperită, θ, de presiunea particulelor din faza gazoasă, p.

În funcție de mărimea căldurii de adsorbție, care este legată de natura și intensitatea interacțiunii solid-gaz, se face o deosebire între adsorbția fizică, cînd moleculele sînt reținute la suprafața solidului de forțe slabe tip van der Waals, comparabile cu forțele care acționează în interiorul lichidelor, astfel, că căldura de adsorbție va fi de ordinul de mărime al căldurilor de vaporizare (adică de ordinul cîtorva kcal/mol) și adsorbția chimică, sau chemosorbția, cînd intervin modificări importante în distribuția electronilor din moleculele adsorbite și în adsorbant, formîndu-se legături chimice covalente sau ionice, însoțite sau nu de disocierea moleculelor adsorbite în atomi sau radicali și respectiv ioni. În acest ultim caz, căldura de adsorbție este de ordinul energiilor de legătură (adică de ordinul zecilor de kcal/mol). Totuși, în realitate o

Scanned with OKEN Scanner

Tabela X-2

Izoterme de adsorbție[7]

A. Adsorbția localizată: *	
1. — O moleculă într-o singură poziție:	$\theta = Bp/(1+Bp)$
2. — O moleculă în două poziții (sub formă de grupări de atomi):	$\theta = B' p^{1/2}/(1+Bp^{1/2})$
3. — Două gaze A și B competitiv în aceeași poziție:	$\theta_A = \dfrac{B_A p_A}{1+B_{AP} p_A + B_B p_B}$
	$\theta_B = \dfrac{B_B p_B}{1+B_B p_B + B_A p_A}$
B. Adsorbția nelocalizată:	
1. — $\theta = B'' p$ pentru	$p < \dfrac{1}{B''}$
2. — $\theta = 1$ pentru	$p > \dfrac{1}{B''}$
C. Izoterme pentru suprafețe neuniforme:	
1. — Izoterme Freundlich	$\theta = C_p^{RT/q_m}$; $q = q_m \cdot \ln (D/\theta)$
2. — Izoterme Halsey	$\theta = C_p'^{\,RT/q_m (1-r\theta)}$; $q = q_m \ln (D/\theta)$
3. — Izoterme Sips	$\theta = (p/C''+1)\, p^{1/n}$; $q = q_m \ln (D/\theta)$
4. — Izoterme Temkin	$\theta = (RT/\alpha) \ln Bp$; $q = q_0 - \alpha\theta$

* În relațiile prezentate C și D sînt constante dependente de temperatură, mărimile B, B', B'' și B_A, B_B sînt de forma $B = B_0 e^{q/RT}$ unde q este căldura de adsorbție a speciei gazoase respective.

Scanned with OKEN Scanner

diferențiere netă a celor două tipuri de adsorbții nu este întotdeauna atît de sigură, trecerea de la o formă de adsorbție la alta fiind destul de ștearsă.

În general, se admite că forțele de interacțiune în cazul adsorbției fizice sînt cu mult prea slabe pentru a asigura activarea reactanților, astfel că în prezent studiul reacțiilor catalizate eterogen este corelat cu studiul chemosorbției.

Viteza de reacție a procesului catalitic poate, prin urmare, să depindă sau de viteza de chemosorbție a reactanților, sau de reacția chimică dintre particulele chemosorbite, respectiv de viteza de desorbție a produșilor, dacă se admite că reacția are loc numai între particulele chemosorbite.

Se subliniază că această ultimă condiție nu este întotdeauna îndeplinită, ca de exemplu în cazul de inițiere la perete a reacțiilor în lanț, cînd particula activă rezultată în urma adsorbției la perete, revine în volumul reactorului unde declanșează procesul în lanț propriu-zis, care decurge apoi omogen în faza gazoasă.

Identificarea intermediarilor pe suprafața catalizatorului este suficient de nesigură explicîndu-se prin aceasta contradicțiile întîlnite în literatură privind atît mecanismul de reacție cît și etapa determinantă de viteză.

Pentru explicarea izotermelor de chemosorbție, teoria cea mai simplă a lui Langmuir [8] admite adsorbția particulelor gazoase într-un strat monomolecular și instalarea echilibrului adsorbție-desorbție. Presupunîndu-se că viteza de adsorbție este proporțională cu numărul ciocnirilor moleculelor gazoase cu suprafața neocupată (egală cu $\Omega(1-\theta)\text{cm}^2$, înțelegînd prin Ω suprafața totală a adsorbantului și prin θ fracțiunea suprafeței ocupate de molecule adsorbite) și că viteza de desorbție este proporțională cu numărul moleculelor adsorbite, dar influențată și de o barieră energetică, caracterizată de o „energie de activare", ψ, necesară pentru învingerea forțelor de interacțiune solid-gaz și care determină o mișcare de vibrație cu frecvența ν_0 a moleculelor adsorbite în jurul poziției de echilibru, se obține în ipoteza echilibrului adsorbție-desorbție, expresia :

$$\theta = \frac{p}{\frac{N_s}{\Omega}(2\pi m k_B T)^{1/2}\nu_\Omega \exp(-\psi/k_B T) + p} \qquad (X-1)$$

în care N_s reprezintă numărul de poziții favorabile pentru adsorbție pe cm^2 de suprafață adsorbantă.

Pentru o temperatură dată, termenul $\frac{N_s}{\Omega}(2\pi m k_B T)^{1/2}\nu_\Omega \exp(-\psi/k_B T)$ este o constantă, astfel că izoterma de adsorbție Langmuir se poate prezenta și sub forma :

$$\theta = \frac{p}{k_1 + p} \quad \text{respectiv} \quad \theta = \frac{B_p}{1 + B_p}, \qquad (X-2)$$

Observăm că notînd pe $1/k_1 = B$, regăsim izoterma simplă A – 1 din tabela X-2.

Subliniem că discutîndu-se diferitele cazuri limită, se pot explica o serie de izoterme de adsorbție stabilite empiric.

Admițîndu-se că viteza reacției eterogene este determinată de reacția chimică a moleculelor adsorbite și că procesele de adsorbție și desorbție se găsesc în echilibru,

Scanned with OKEN Scanner

se poate presupune că viteza procesului catalitic este proporțională cu fracțiunea de suprafață acoperită și deci prin intermediul expresiei (X – 2) *cu presiunea gazului.* Mecanismele de reacție ale proceselor catalitice, care se bazează pe această ipoteză, sînt cunoscute sub denumirea de mecanisme Langmuir-Hinshelwood [9], iar rezultatele experimentale confirmă că probabilitatea acestor mecanisme de reacție este cu atît mai mare, cu cît temperatura la care are loc procesul catalitic este mai ridicată.

În ipoteza valabilității mecanismului Langmuir-Hinshelwood, se pot discuta acum diferitele tipuri de reacții chimice între particulele chemosorbite.

Astfel, dacă ne referim la cazul cel mai simplu al unui proces monomolecular (izomerizare de exemplu)

$$R \rightarrow P$$

și presupunem că reactantul R se adsoarbe molecular într-o singură poziție pe suprafața catalizatorului și că produsul de reacție P concurează la aceeași poziție de adsorbție, atunci fracțiunea de suprafață ocupată de moleculele de reactant, conform izotermei din tabela X-2, va fi dată de expresia :

$$\theta_R = \frac{B_R p_r}{1 + B_R p_r + B_p P_p} \qquad (X-3)$$

înțelegînd prin p_r și p_p presiunile parțiale respective.

Admițînd viteza de reacție acum egală cu $k_I \theta_R$, unde k_I caracterizează constanta de viteză a procesului chimic dintre particulele chemosorbite, se obține :

$$-\frac{dp_R}{dt} = \frac{k_I B_R p_r}{1 + B_R p_r + B_p p_p}. \qquad (X-4)$$

Se remarcă că problema esențială în deducerea ecuației cinetice a procesului catalitic o constituie alegerea izotermei de adsorbție adecvate, care să lege concentrația particulelor sorbite pe suprafață, de presiunea lor parțială în volum.

Pornind de la expresia (X – 4) se pot discuta acum cîteva cazuri limită în funcție de intensitatea adsorbției participanților la reacție, astfel că la numitor pot fi neglijați anumiți termeni, obținîndu-se pentru fiecare caz în parte o ecuație de viteză specifică.

În mod asemănător se pot discuta și reacțiile catalitice de alte ordine în ipoteza valabilității mecanismului Langmuir-Hinshelwood, obținîndu-se o serie de ecuații de viteză generale sau limită, în funcție de intensitatea interacțiunilor solid-gaz.

Din păcate însă o simplă coincidență matematică a ecuației de viteză experimentale cu una din ecuațiile cinetice deduse în ipoteza valabilității mecanismului Langmuir-Hinshelwood, încă nu asigură și cunoașterea mecanismului de reacție, deoarece este foarte dificil de a examina chemosorbția ca atare și de a stabili dacă ea într-adevăr este de tipul Langmuir. Suplimentar se poate demonstra că mecanisme de reacție diferite pot conduce la una și aceeași ecuație de viteză experimentală.

Astfel, de exemplu, s-a observat că fosfina se descompune la peretele de sticlă după o lege de ordinul I. În aceste condiții s-ar putea admite unul din următoarele mecanisme de reacție, fără a putea însă face o deosebire riguroasă între ele.

Scanned with OKEN Scanner

1. Gazul este adsorbit slab (constanta B este mică) sub formă de moleculă într-o singură poziție, iar viteza este controlată de etapa de reacție $(PH_3)_a \rightarrow$ $\rightarrow$ fragmente de disociere. În acest caz vom avea:

$$W = k_1 [PH_3]_a = k_1 \frac{B p_{PH_3}}{1 + B p_{PH_3}} \sim k_1 B p_{PH_3}. \qquad (X-5)$$

2. Gazul este adsorbit slab, disociativ sub formă de atomi H și radicali $\dot{P}H_2$ în poziții diferit localizate. Viteza de reacție depinde de procesele bimoleculare de recombinare, ca de exemplu:

$$H_a + H_a \rightarrow H_{2,g} \text{ sau } H_a + \dot{P}H_{2,a} \rightarrow H_{2,g} + \dot{P}H_a$$

și va fi egală cu:

$$W = k_2 [H]_a^2 \text{ (sau } k_2 [H]_a [\dot{P}H_2]_a) = k_2 (B' p_{PH_3}^{1/2})^2 = k_2 B'^2_{p_{PH_3}}.$$

3. Gazul este adsorbit într-un strat nelocalizat (cazul B_1 din tabela X-2), cu aceeași etapă determinantă de viteză ca în primul caz:

$$W = k_1 [PH_3]_a = k_1 B''_{p_{PH_3}}. \qquad (X-7)$$

4. Viteza de reacție este determinată de viteza de chemosorbție și nu de viteza procesului chimic catalitic. Această viteză va fi proporțională cu presiunea parțială, p_{PH_3}, indiferent de modul de adsorbție a fosfinei.

În general, se admite că în cazul reacțiilor de descompunere monomoleculare intervine primul mecanism, cu toate că această ipoteză necesită încă verificări experimentale cantitative.

S-a încercat și aplicarea teoriei complexului activat pentru explicarea reacțiilor la suprafața solidelor, însă această teorie introduce ipoteze suplimentare privind natura complexului de tranziție la suprafața solidului, deoarece nu există nici o posibilitate de verificare experimentală a structurii complexului. Suplimentar această teorie nu poate distinge între mecanismele cu adsorbție disociativă sau adsorbție moleculară, ținîndu-se seamă că se admite formarea intermediară a unui complex activat, în care toate legăturile sînt slăbite și care are aceeași structură indiferent de tipul adsorbției.

1. Sorbția atomică

$$AB + {}_2S \rightleftharpoons \begin{pmatrix} A \ldots B \\ \vdots \quad \vdots \\ S \quad S \end{pmatrix}^{\neq} \rightarrow \begin{matrix} A \\ | \\ S \end{matrix} + \begin{matrix} B \\ | \\ S \end{matrix} \qquad (X-8)$$

2. Sorbția moleculară

$$AB + S_2 \rightleftharpoons \begin{pmatrix} A \ldots B \\ \vdots \quad \vdots \\ S \quad S \end{pmatrix}^{\neq} \rightarrow \begin{matrix} A \\ | \\ S \end{matrix} + \begin{matrix} B \\ | \\ S \end{matrix}$$

Scanned with OKEN Scanner

Teoria vitezelor absolute, în formularea ei cea mai simplă [10] consideră pozițiile de adsorbție vacante ca particule reactante și admite că moleculele din faza gazoasă reacționează cu acestea, pentru a forma complexul activat, în concentrație $C^{\neq}$. Nu se face nici o distincție între chemosorbția propriu-zisă sau alte echilibre ulterioare. Datorită acestui fapt teoria complexului activat permite și mai puține afirmații sigure privind mecanismul reacțiilor catalitice eterogene.

Ținîndu-se seama de cele arătate, trebuie admis că în prezent există în literatură încă puține informații sigure privind mecanismul de reacție, constantele de viteză și etapele determinante de viteză la orice reacție de cataliză eterogenă și prin urmare și în ce privește parametrii cinetici și energia de activare a acestor procese.

X.2. PROCESE FOTOCHIMICE [11]

Se poate afirma că procesele fotochimice s-au declanșat odată cu strălucirea soarelui, iar reacțiile fotochimice și în special fotosinteza, au jucat un rol hotărîtor în dezvoltarea vieții pe pămînt.

Începînd încă din 1850 s-au urmărit cu o atenție deosebită procesele fotochimice, studiul lor reprezentînd o etapă hotărîtoare în dezvoltarea chimiei moderne. În prezent, fotochimia prezintă un capitol aparte al chimiei, căruia i se acordă o mare importanță, atît din punct de vedere al sintezei chimice, cît și pentru explicarea dezvoltării vieții pe pămînt.

Orice proces fotochimic este un proces complicat, care decurge în trei stadii, care la rîndul lor pot fi mai mult sau mai puțin complexe.

1. — Actul de iluminare, cînd se formează moleculele excitate electronic. Timpul necesar pentru absorbția unei cuante luminoase, și trecerea unui electron din starea fundamentală în starea excitată este atît de scurt (de ordinul 10^{-15}s) în comparație cu perioada de vibrație a moleculei ($\approx 10^{-13}$s) încît se poate aplica principiul Franck-Condon mișcării nucleelor, astfel că nu se vor modifica nici poziția lor relativă și nici energia lor cinetică.

2. — Procesul fotochimic primar, de transformare directă a moleculelor excitate. După Noyes procesele fotochimice primare se termină odată cu dispariția moleculelor excitate, fie prin transformare chimică sub acțiunea energiei de excitare, fie prin revenire în stare electronică fundamentală.

3. — Procese fotochimice secundare (termice), adică diferite procese chimice ale substanțelor rezultate în urma procesului fotochimic primar.

Schema unei reacții fotochimice poate fi prezentată în modul următor:

$$\begin{aligned} A_0 &\xrightarrow{h\nu} A^* \\ A^* &\rightarrow \text{produși de reacție} \xrightarrow[\text{secundare}]{\text{procese}} \\ A^* &\xrightarrow[\text{neluminoasă}]{\text{transformare}} A_1 + q. \end{aligned} \qquad (X-9)$$

Sub influența căldurii eliberate, q, pot avea loc și alte procese chimice. Viteza procesului fotochimic este dată de viteza de formare a produșilor de reacție,

Scanned with OKEN Scanner

iar stabilirea ecuației de viteză implică rezolvarea sistemului de ecuații corespunzătoare schemei (X−9).

O primă problemă care interesează în cazul proceselor fotochimice se referă la eficacitatea procesului de excitare, care este exprimată prin raportul dintre numărul moleculelor excitate și numărul de cuante adsorbite.

$$\varphi_{A^*} = \frac{\text{Numărul particulelor excitate formate}}{\text{Numărul de cuante, } h\nu, \text{ adsorbite}}. \qquad (X-10\,a)$$

Eficacitatea procesului de excitare fotochimică primară poate diferi de randamentul cuantic global al reacției fotochimice, Φ_ν, care este dat de numărul moleculelor de produs formate la o cuantă adsorbită.

$$\Phi_\nu = \frac{\text{Numărul moleculelor de produs de reacție formate}}{\text{Numărul de cuante, } h\nu, \text{ adsorbite}}. \qquad (X-10\,b)$$

Cu excepția reacțiilor în lanț, randamentul cuantic al proceselor fotochimice este obișnuit subunitar.

Energia necesară pentru excitarea moleculelor în actul fotochimic primar poate fi evaluată din spectrele de adsorbție sau emisie ale acestor molecule, în baza cunoscutei expresii:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (X-11)$$

Ținînd seama de relația:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3\cdot 10^{10}}{\lambda}$$

și de valoarea constantei lui Plank (h), relația (X−11) se transformă în:

$$E_2 - E_1 = \frac{2{,}86\cdot 10^5}{\lambda} \qquad (X-12)$$

diferența $\Delta E = E_2 - E_1$, caracterizînd energia de excitare (în kcal/mol) corespunzătoare unei anumite lungimi de undă, λ, (exprimată în Angströmi).

Folosind expresia (X−12) se poate evalua energia de excitare corespunzătoare unei anumite lungimi de undă. Astfel, lumina monocromatică cu lungimea de undă de 7 000 Å, transmite o energie de:

$$\Delta E = \frac{2{,}86\cdot 10^5}{7\,000} = 40{,}8 \text{ kcal/mol}$$

în timp ce razele de 2.000 Å (X−13)

$$\Delta E = \frac{2{,}86\cdot 10^5}{2\,000} = 143 \text{ kcal/mol.}$$

În baza rezultatelor experimentale au fost enunțate o serie de legi fotochimice, care se pot formula după cum urmează:

1. – Transformarea fotochimică nu are loc decît sub acțiunea luminii care este absorbită de sistemul reactant.

Scanned with OKEN Scanner

2. – Fiecare cuantă de lumină (foton) absorbită în actul primar, nu poate activa decît o singură moleculă.

3. – Sub acțiunea fotonului absorbit, molecula se poate excita, trecînd fie în starea de singlet excitată, fie în starea de triplet, participînd sub această formă apoi la reacția chimică.

Reacțiile fotochimice sînt întîlnite fie în fază lichidă, fie în fază gazoasă, atît în cazul sistemelor anorganice, cît și organice, excitarea sau inițierea fotochimică fiind una din metodele de activare preferate deoarece nu impurifică produșii de reacție.

În ultimul timp pe lîngă activarea fotochimică se utilizează în măsură crescîndă activarea radiochimică, modul de abordare și tratare a problemei fiind similar din punct de vedere cinetic.

BIBLIOGRAFIE

1. – W. Ostwald, Phys. Z. *3*, 313 (1902).
2. – C. N. Hinshelwood, „The Structur of Physical Chemistry" Oxford University Press. London, 1951, p. 398.
3. – R. F. Faull și G. K. Rollefson, J. Amer. Chem. Soc. *58*, 1755 (1936).
4. – P. G. Ashmore, „Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" Butterworths, London, 1963, p. 19–20.
5. – A. A. Frost și R. G. Pearson. „Kinetics and Mechanim" ed. II, John Wiley, New York, 1960, p. 200.
6. – P. H. Emmett (editor) „Catalysis" Reinhold, New York, 1955; S. Brunauer „The Physical Adsorbtion of Gases and Vapours" Oxford University Press, London, 1943; B. W. M. Trapnell, „Chemisorbtion" Butterworth, London, 1955; W. E. Garner (editor) „Chemisorbtion", Butterworth, London, 1957; R. Mourel și M. Grautier, Actualité Chemique S. C. F. (1973) *1*, 8; *2*, 7 și *3*, 5 vezi și (4).
7. – P. G. Ashmore, op. cit. (4), pag. 152.
8. – I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. *37*, 1139 (1916; *38*, 2221 (1916) și *40*, 1361 (1918); vezi și I. A. Schneider „Cinetica stărilor de agregație" Universitatea Iași, 1970, p. 243.
9. – G. M. Schwab „Catalysis", Macmillan, London, 1937.
10. – K. J. Laidler in „Catalysis" (editor P. H. Emmet) vol I, cap. 3–5, Reinhold, New York, 1955.
11. – N. J. Turro „Molecular Photochemistry", Columbia University, New York, 1965; P. G. Ashmore, F. S. Dainton și T. M. Sudgen „Photochemistry and Reactions Kinetics", Cambridge University Press 1967; W. A. Noyes Jr., G. S. Hammond și J. N. Pitts „Advances in Photochemistry" Interscience, New York, 1964; M. Mousseron-Canet, J.–C. Mani, „Photochimie et réactions moléculaires" Dunod, Paris, 1969.

Scanned with OKEN Scanner

ELEMENTE DE TEORIE CINETICĂ A STĂRII GAZOASE

A.1. *Presiunea unui gaz ideal și legea echipartiției energiei*

Teoria cinetică a stării gazoase face apel la cîteva premize fundamentale, care pot fi grupate după cum urmează :

a — Moleculele sînt asemuite cu sfere rigide, perfect elastice, iar forțele de interacțiune între două molecule se exercită numai central.

b — Volumul propriu al moleculelor este neglijabil în comparație cu volumul ocupat de gaz, astfel că vor exista distanțe medii mari între particulele gazului. În consecință între particulele gazului nu se pot exercita forțe de interacțiune decît în momentul contactului (ciocnirii) lor.

c — Întrucît forțele de interacțiune nu acționează decît în momentul ciocnirii, moleculele vor poseda numai energie cinetică (adică de impuls) și nu și energie potențială.

d — Moleculele se găsesc în permanentă mișcare uniformă rectilinie, toate direcțiile de mișcare fiind egal probabile, în afară de cazul cînd moleculele se mișcă într-un cîmp de forță.

e — În mișcarea lor moleculele se ciocnesc între ele și cu pereții vasului în care se află gazul, schimbîndu-și necontenit viteza și direcția de mișcare. Aceste ciocniri sînt ciocniri elastice, iar durata unei ciocniri este infinitezimal de mică în comparație cu perioada de timp dintre două ciconiri. În urma acestor ciocniri se formează un „haos molecular" sau o dezordine moleculară „ideală" în care particulele pot avea orice viteză de mișcare.

Pentru a afla presiunea unui gaz, ne reamintim că conform legilor mecanicii clasice, presiunea este dată de expresia :

$$P = \frac{F}{S} \qquad (A-1)$$

în care S este suprafața asupra cărei acționează forța, F. Această forță se poate exprima prin impulsul (cantitatea de mișcare) transmis peretelui de molecule în timpul ciocnirii,

$$F = \frac{\mathrm{d}(mc)}{\mathrm{d}t} \qquad (A-2)$$

unde m reprezintă masa unei particule și c viteza ei.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unei ciocniri elastice între molecula rigidă, sferică și un element de suprafață, ds, suficient de mic pentru a putea fi admis perfect plan față de ciocnirile moleculare, și care are o masă infinit de mare în comparație cu masa moleculelor, forțele de contact se manifestă numai după normala la suprafață. Întrucît ciocnirea este perfect elastică, componenta normală a vitezei își schimbă direcția în urma ciocnirii, iar molecula este reflectată de perete sub un unghi de reflexie egal cu unghiul de incidență.

Prin urmare, notînd cu c, viteza moleculei și cu m masa ei, impulsul moleculei înainte de ciocnire va fi $mc\cos\theta$, iar după ciocnire, $-mc\cos\theta$. Legea conservării energiei ne arată că impulsul transmis peretelui de către o moleculă în timpul ciconirii va fi egal cu:

$$mc\cdot\cos\theta-(-mc\cdot\cos\theta)=2\,mc\cdot\cos\theta \qquad (A-3)$$

În considerațiile noastre ne referim, pentru simplificare, deocamdată numai la cele N_i – molecule, cu viteza c_i, astfel că impulsul transmis peretelui de o moleculă va fi egal cu

$$2mc_i\cos\theta. \qquad (A-4)$$

Din numărul total de molecule N_i, cu viteza c_i, aflate în volumul V, numai o fracțiune $dN_{i\theta}$, se va mișca spre perete sub unghiul θ, iar în intervalul de timp dt, elementul de perete, ds, va fi ciocnit de moleculele aflate într-un cilindru oblic, cu baza ds și cu generatoarea $c_i\cdot dt$, avînd volumul egal cu: $ds c_i\cdot\cos\theta\cdot dt$.

Intervalul de timp dt va fi ales suficient de scurt, astfel încît probabilitatea de deviere a moleculelor din direcția de mișcare θ, prin ciocnire cu o altă moleculă să fie neglijabilă.

Prin urmare numărul de molecule cu viteza c_i care vor ciocni suprafața ds în timpul dt sub un unghi θ, va deveni egal cu

$$dN_{i\theta}\cdot\frac{c_i\cos\theta\,dt\,ds}{V} \qquad (A-5)$$

transmițînd peretelui un impuls egal cu:

$$2mc_i^2\cos^2\theta\frac{dN_{i\theta}}{V}\,dt\,ds \qquad (A-6)$$

respectiv, ținînd seamă de ecuațiile de definiție a presiunii, o presiune egală cu:

$$dp_i=2mc_i^2\cos^2\theta\frac{dN_{i\theta}}{V}. \qquad (A-6\,a)$$

Pentru evaluarea presiunii exercitate de toate moleculele cu viteza c_i, indiferent de direcția lor de mișcare, trebuie să evaluăm mai întîi pe $dN_{i\theta}$.

În acest scop ne reamintim că conform uneia din premizele de bază ale metodei cinetice, toate direcțiile de mișcare sînt egal probabile. Prin urmare direcțiile de mișcare vor determina pe o sferă de rază unitară, un sistem de puncte de densitate uniformă. Atunci fracțiunea de molecule $dN_{i\theta}$, care față de normala la suprafață au direcția de mișcare caracterizată de un unghi cuprins între θ și $\theta+d\theta$, se comportă în raport cu numărul total de molecule N_i, ca și suprafața

unei fîşii inelare $d\Omega$ de pe sfera cu raza unitară, faţă de suprafaţa totală a sferei, adică putem formula:

$$\frac{dN_{i\theta}}{N_i} = \frac{d\Omega}{4\pi}. \qquad (A-7)$$

Dar în cazul unei sfere cu raza unitară, suprafaţa inelară cuprinsă între unghiurile θ şi $\theta+d\theta$ va fi egală cu:

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta \sin(d\theta) = 2\pi \sin\theta \cdot d\theta \qquad (A-8)$$

astfel că rezultă:

$$dN_{i\theta} = \frac{N_i}{2} \sin\theta \, d\theta.$$

Cu aceasta, expresia $(A-6\,a)$ pentru presiune devine:

$$dp_i = \frac{N_i}{V} mc_i^2 \cos^2\theta \sin\theta d\theta. \qquad (A-6\,b)$$

Prin integrarea acestei relaţii în raport cu unghiul θ, între o şi $\frac{\pi}{2}$, (moleculele ciocnesc peretele vasului doar dintr-o singură parte) vom obţine presiunea exercitată de toate moleculele N_i cu viteza c_i, indiferent de direcţia lor de mişcare.

$$P_i = \frac{N_i}{V} mc_i^2 \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \, (-d\cos\theta) = -\frac{N_i}{3V} mc_i^2 [\cos^3\theta]_0^{\pi/2}. \qquad (A-9)$$

$$P_i = \frac{N_i}{3V} mc_i^2.$$

Presiunea globală exercitată de toate moleculele aflate în volumul V, indiferent de viteza lor, o vom afla prin însumare pentru aceste molecule, adică:

$$P = \sum_i \frac{m}{3V} (N_1 c_1^2 + N_2 c_2^2 + \ldots + N_i c_i^2)$$

respectiv:

$$PV = \frac{m}{3} \sum_i N_i c_i^2 \qquad (A-9\,a)$$

Această expresie mai poate fi modificată prin introducerea „vitezei medie pătratice“:

$$\overline{c^2} = \frac{\sum N_i c_i^2}{N} \quad \text{resp.} \quad \overline{c^2} = \frac{\int c_i^2 dN_i}{N} \qquad (A-10)$$

forma integrală a expresiei folosindu-se atunci, cînd se consideră variaţii infinitezimale ale vitezei.

Scanned with OKEN Scanner

Cu aceasta, expresia cinetică a presiunii devine:

$$PV = \frac{Nm}{3}\overline{c^2} \quad \text{resp.} \quad PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{\overline{mc^2}}{2}\right). \qquad (A-11)$$

În această relație termenul, $\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{mc^2}}{2}$, reprezintă energia cinetică medie de translație a unei molecule gazoase și considerînd că numărul total de molecule N este egal cu numărul lui Avogadro, N_l adică, referindu-ne la un mol de gaz, produsul

$$N_l\left(\frac{\overline{mc^2}}{2}\right) = E \qquad (A-11\,a)$$

va prezenta energia cinetică molară a gazului, care conform premizelor făcute, corespunde totodată cu energia totală a gazului.

Prin urmare expresia cinetică a legii gazelor ideale se mai poate scrie

$$PV = \frac{2}{3}E. \qquad (A-12)$$

Comparînd relația $(A-12)$ cu legea gazelor ideale, rezultă relația importantă de interdependența energiei și a temperaturii gazului ideal

$$E = \frac{3}{2}RT \quad \text{resp} \quad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_BT. \qquad (A-13)$$

Această expresie a condus la formularea unei teoreme importante a teoriei cinetice clasice, cunoscută sub denumirea de „teorema sau principiul echipartiției energiei".

Plecînd de la observația că viteza moleculară, c, poate fi descompusă în cele trei componente v_x, v_y și v_z după cele trei direcții x, y, și z ale spațiului

$$c^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

și energia cinetică poate fi separată în trei termeni:

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}.$$

Boltzmann postulează că în starea de „haos molecular" nu există o corelație între pozițiile și vitezele moleculare, astfel că nu va exista o direcție de mișcare preferată și prin urmare mediile vitezelor pătratice $\overline{v_x^2}$, $\overline{v_y^2}$ și $\overline{v_z^2}$ trebuie să fie egale între ele.

În baza acestei ipoteze se poate formula:

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{3}m\overline{c^2}\right) = \frac{1}{2}RT \qquad (A-14)$$

ceea ce ne arată că pentru fiecare grad de libertate al mișcării de translație, avem aceeași contribuție energetică, $1/2\ RT$. Această concluzie a fost extinsă de teoria cinetică clasică asupra tuturor formelor de mișcare, afirmîndu-se

Scanned with OKEN Scanner

prin „legea echipartiției energiei" că fiecărui grad de libertate al mișcării moleculei (inclusiv celor de rotație și vibrație) îi revine aceeași cantitate de energie $1/2\ RT$.

Prin combinarea relațiilor $(A-11\ a)$ și $(A-13)$ rezultă semnificația cinetico-moleculară a vitezei medie pătratice:

$$\overline{c^2}=\frac{3RT}{N_L\cdot m} \qquad (A-18)$$

care în literatură se utilizează sub două forme diferite, după cum se înlocuiește $N_L\cdot m=M$, (greutatea moleculară) sau $\frac{R}{N_L}=k_B$.

A.2. *Legea de distribuție a vitezelor*

La deducerea legii de distribuție a vitezelor, Maxwell a folosit „principiul separabilității variabilelor", conform căruia probabilitatea mișcării particulei după o direcție, este independentă de valoarea vitezelor după celelalte direcții de mișcare.

În conformitate cu acest principiu, probabilitatea ca o moleculă să aibă viteza ei după axa x cuprinsă între v_x și $v_x+\mathrm{d}v_x$, (respectiv fracțiunea moleculelor, din numărul total de molecule, cu viteza între v_x și $v_x+\mathrm{d}v_x$) nu depinde de valorile lui v_y și v_z și este dată de expresia:

$$\frac{\mathrm{d}N_{v_x}}{N}F\,(v_x^2)\,\mathrm{d}v_x \qquad (A-19)$$

unde $F\,(v_x^2)$ este funcția numai de v_x. Se preferă formularea funcției $F\,(v_x^2)$ în locul lui $F\,(v_x)$, întrucît din motive de simetrie F trebuie să fie o funcție pară de v_x; adică moleculele cu $-v_x$ și $+v_x$ vor avea aceeași energie cinetică.

Asemănător se pot formula probabilitățile pentru vitezele moleculelor după celelalte direcții de mișcare.

Fracțiunea de molecule cu toate cele trei componente ale vitezei; v_x și $v_x+\mathrm{d}v_x$; v_y și $v_y+\mathrm{d}v_y$ și v_z și $v_z+\mathrm{d}v_z$, adică probabilitatea ca componentele vitezelor să se afle într-un volum elementar $\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z$ va fi dată de produsul a trei relații (A−19)

$$\frac{\mathrm{d}^3N_{v_xv_yv_z}}{N}=F\,(v_x^2)\,F\,(v_y^2)\,F\,(v_z^2)\,\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z\,. \qquad (A-20)$$

Să presupunem că viteza rezultantă, c, a moleculelor este constantă. Rezultă în acest caz:

$$c^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2;\quad c=\mathrm{const}$$

și

$$v_x\mathrm{d}v_x+v_y\mathrm{d}v_y+v_z\mathrm{d}v_z=0 \qquad (A-21)$$

deoarece componentele vitezei pot varia. Pentru o viteză c dată și probabilitatea de stare corespunzătoare rămîne constantă, astfel că diferențierea expresiei $(A-20)$ ne conduce la :

$$F'(v_x^2)\,F(v_y^2)\,F(v_z^2)\,dv_x+F'(v_y^2)\,F(v_x^2)\,F(v_z^2)\,dv_y+ \\ +F'(v_z^2)\,F(v_x^2)\,F(v_y^2)\,dv_z=0 \qquad (A-22)$$

care se poate regrupa :

$$\frac{F'(v_x^2)}{F(v_x^2)}\,dv_x+\frac{F'(v_y^2)}{F(v_y^2)}\,dv_y+\frac{F'(v_z^2)}{F(v_z^2)}\,dv_z=0. \qquad (A-22\ a)$$

Folosind metoda multiplicatorului lui Lagrange putem aduna relațiile $(A-21)$ și $(A-22\ a)$

$$\left[\frac{F'(v_x^2)}{F(v_x^2)}+\lambda v_x\right]dv_x+\left[\frac{F'(v_y^2)}{F(v_y^2)}+\lambda v_y\right]dv_y+\left[\frac{F'(v_z^2)}{F(v_z^2)}+\lambda v_z\right]dv_z=0$$

care ne indică că termenii din paranteză trebuie să fie egali cu zero

$$\frac{F'(v_i^2)}{F(v_i^2)}+\lambda v_i=0 \qquad (A-23)$$

și care prin integrare ne conduce la expresii de tipul ;

$$\ln F(v_x^2)=-\frac{\lambda}{2}v_x^2+\ln a.$$

ln a fiind o constantă de integrare. Înlocuind $\frac{\lambda}{2}$ prin $\frac{1}{\alpha^2}$ și trecînd la număr, se mai poate formula expresia :

$$F(v_x^2)=a\exp(-v_x^2/\alpha^2). \qquad (A-24)$$

Pentru determinarea constantei de integrare, ne reamintim că funcția $F(v_x^2)\cdot dv_x$, reprezintă probabilitatea ca componenta vitezei după axa x să fie cuprinsă între v_x și v_x+dv_x. Această probabilitate devine certitudine, adică este egală cu unitatea, atunci cînd considerăm că componenta vitezei v_x poate fi cuprinsă între $-\infty$ și $+\infty$. Putem deci scrie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}F(v_x^2)\,dv_x\equiv 1 \qquad (A-25)$$

care reprezintă „condiția de normare" a funcției de probabilitate $F(v_x^2)$.

Înlocuind funcția de probabilitate, $F(v_x^2)$,

$$a\int_{-\infty}^{+\infty}\exp(-v_x^2/\alpha^2)\cdot dv_x\equiv 1$$

se ajunge la o expresie neintegrabilă. În schimb prodsul a două astfel de funcțiuni ne conduce la o relație integrabilă în coordonate polare.

Scanned with OKEN Scanner

Vom avea :

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} F(v_x^2)\,F(v_y^2)\,dv_x dv_y = \alpha^2 \int_{-\infty}^{+8}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{v_x^2+v_y^2}{\alpha^2}\right) dv_x d_y = 1 \qquad (A-26)$$

și trecînd la coordonate polare putem nota

$$v_x^2+v_x^2=\rho^2 \quad \text{și} \quad dv_x dv_y = \rho d\rho d\,\theta$$

ρ, fiind raza vectoare sau raza polară și θ — unghiul polar pe care raza vectoare îl formează cu orizontala în origine.

Înlocuind în $(A-26)$ obținem :

$$a^2\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} \rho \exp(-\rho^2/\alpha^2)\,d\rho d\theta = 2\pi a^2 \int_0^{\infty} \rho \exp(-\rho^2/\alpha^2)\,d\rho = 1$$

și integrînd în continuare în raport cu ρ rezultă

$$2\pi a^2\left[-\frac{\alpha^2}{2}\exp(-\rho^2/\alpha^2)\right]_0^{\infty} = 1 \quad \text{adică} \quad a=\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \qquad (A-27)$$

Cu această valoare pentru constanta de integrare, a, funcția de probabilitate $F(v_x^2)$ se transformă în

$$F(v_x^2) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\exp(-v_x^2/\alpha^2). \qquad (A-28)$$

Cunoscînd funcțiile de distribuție a vitezelor după direcțiile de mișcare a particulelor, putem formula, ținînd seama de expresia (A—20), funcția de probabilitate pentru moleculele cu viteza cuprinsă într-un anumit element de volum $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$, adică pentru moleculele cu o anumită viteză dc într-o direcție θ dată.

$$\frac{d^3N_{v_x v_y v_z}}{dt} = \frac{1}{\alpha^3\pi^{3/2}}\exp(-c^2/\alpha^2)\,dv_x dv_y dv_z \qquad (A-29)$$

ținînd seamă că

$$c^2 = v_x^2+v_y^2+v_z^2.$$

În coordonate sferice elementul de volum este dat de expresia :

$$dv_x dv_y dv_z = c^2 \sin\theta d\theta d\varphi dc$$

astfel că funcția de distribuție pentru moleculele cu o anumită viteză c, cuprinsă între c și $c+dc$, și avînd o anumită direcție de mișcare se mai poate reda prin :

$$\frac{d^3N_{c,\,\theta,\,\varphi}}{N} = \frac{1}{\alpha^3\pi^{3/2}}\exp(-c^2/\alpha^2)\,c^2\sin\theta d\theta d\varphi dc. \qquad (A-29\,a)$$

Pentru a afla probabilitatea ca viteza moleculei să fie cuprinsă între c și $c+dc$, indiferent de direcția ei de mișcare, vom integra expresia obținută de-a

Scanned with OKEN Scanner

lungul tuturor direcțiilor din spațiu, adică pentru variații ale lui 0 între 0 și π și ale lui φ între 0 și 2π. Putem deci scrie:

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{1}{\alpha^3\pi^{3/2}} c^2 \exp(-c^2/\alpha^2)\, dc \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi.$$

adică obținem:

$$F(c^2)\, dc = \frac{dN_c}{N} = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} c^2 \exp(-c^2/\alpha^2)\, dc \qquad (A-30)$$

care reprezintă funcția de distribuție a vitezelor a lui Maxwell pentru fracția moleculelor cu viteza cuprinsă între c și $c+dc$, indiferent de direcția lor de mișcare.

Viteza cea mai probabilă se poate deduce punînd condiția de maxim, adică egalînd derivata funcției cu zero:

$$\frac{d}{dc}[c^2 \exp(-c^2/\alpha^2)]_M = 0.$$

Prin diferențiere se obține:

$$2c \exp(-c^2/\alpha^2) + c^2\left(-\frac{2c}{\alpha^2}\exp[-c^2/\alpha^2]\right) = 2c\exp(-c^2/\alpha^2)\left[1-\frac{c^2}{\alpha^2}\right]_M = 0$$

de unde rezultă:

$$[c^2]_M = \alpha^2 \qquad (A-31)$$

adică constanta arbitrară α reprezintă de fapt viteza cea mai probabilă, avînd un sens fizic bine definit. Legătura vitezei celei mai probabile cu viteza medie pătratică se poate deduce în baza ecuației de definiție a acesteia $(A-10)$.

Ținînd seama de expresia $(A-10)$ pentru viteza pătratică, se poate formula:

$$\bar{c}^2 = \frac{\int_0^{\infty} c^2 dN_c}{N} = \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} c^4 \exp(-c^2/\alpha^2)\, dc \qquad (A-32)$$

care prin regrupare ne conduce la:

$$\bar{c}^2 = \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} c^3 \frac{2c}{\alpha^2} \exp(-c^2/\alpha^2)\, dc$$

Dacă, notăm, pentru integrare prin părți:

$$c^3 = u \qquad \text{și} \qquad \frac{2c}{\alpha^2}\exp(-c^2/\alpha^2)\, dc = dv$$

$$du = 3c^2 dc \qquad V = -\exp(-c^2/\alpha^2)$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă :

$$\overline{c^2} = \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}}\left\{\left[-c^3 \exp\left(-c^2/\alpha^2\right)\right]_0^\infty + \int_0^\infty 3c^2 \exp\left(-c^2/\alpha^2\right) dc\right\}$$

$$\Downarrow$$

$$0$$

și cum valoarea primei integrale este egală cu zero, putem regrupa și scrie :

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2}\alpha^2 \int_0^\infty \frac{4}{\alpha^3\sqrt{\pi}} c^2 \exp\left(-c^2/\alpha^2\right) dc$$

Dar prin definiție integrala rezultată reprezintă condiția de normare pentru funcția de distribuție a vitezelor F (c^2) astfel că rezultă :

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2}\alpha^2 \qquad (A-33)$$

și ținînd seamă de semnificația cinetico-moleculară a vitezei medii pătratice ($A-18$) se obține :

$$\alpha = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2} \quad \text{resp.} \quad \alpha = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2}. \qquad (A-33\,a)$$

În mod analog se poate deduce legătura între α și viteza medie, pornind de la expresia :

$$\bar{c} = \int_0^\infty c \frac{dN_c}{N}$$

rezultînd :

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\alpha \quad \text{resp.} \quad \bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}. \qquad (A-34)$$

A.3. *Distribuția energiei cinetice a moleculelor*

La majoritatea proceselor fizice și chimice ne interesează în mod obișnuit energia particulelor care participă la un proces dat și de aceea, ținînd seama de relația de legătură între energia cinetică (de translație) molară a particulelor și viteza lor

$$E = \frac{1}{2} N_L m c^2 \qquad (A-35)$$

pornind de la legea de distribuție a vitezelor, se pot formula legile de distribuție a energiilor, pentru unul sau mai multe grade de libertate de translație a particulelor.

Cazul cel mai simplu va fi acela cînd molecula are un singur grad de libertate pentru mișcarea de translație. În acest caz vom porni de la expresia ($A-28$), formulată pentru un mol de particule :

$$dNv_x = N_L F\left(v_x^2\right) dv_x = \frac{N_L}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-v_x^2/\alpha^2\right) dv_x$$

în care vom înlocui :

$$E_x = \frac{1}{2} N_L m v_x^2 \quad \text{și} \quad \alpha = \left(\frac{2RT}{N_L m}\right)^{1/2}$$

adică :

$$v_x^2 = \frac{2E_x}{N_L m}; \quad \frac{v_x^2}{\alpha^2} = \frac{E_x}{RT}$$

$$v_x dv_x = \frac{dE_x}{N_L m} \quad \text{și} \quad dv_x = \frac{E_x^{-\frac{1}{2}} dE_x}{(2N_L m)^{1/2}}$$

ținîndu-se seamă că $N_L m = M$ este greutatea moleculară a particulelor.

Efectuînd calculele se obține :

$$dN_{v_x} = \frac{N_L}{\left(\frac{2RT}{N_L m}\right)^{1/2} \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right) \frac{E_x^{-\frac{1}{2}}}{(2N_L m)^{1/2}} dE_x$$

respectiv, simplificînd și regrupînd rezultă :

$$dN_{v_x} = \frac{N_L E_x^{-\frac{1}{2}}}{2\sqrt{\pi}\,(RT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right) dE_x.$$

Această relație ne dă numărul de molecule cu viteza cuprinsă între v_x și $v_x + dv_x$ și care au corespunzător energia cuprinsă între E_x și $E_x + dE_x$. Întrucît însă moleculele cu viteza cuprinsă între $-v_x$ și $-v_x - dv_x$ vor avea aceeași energie cineitcă, pentru a afla numărul total de molecule cu energia cuprinsă între E_x și $E_x + dE_x$ expresia mai trebuie înmulțită cu 2. Prin urmare legea de distribuție a energiei pe un grad de libertate va fi de forma :

$$dN_{E_x} = \frac{N_L E_x^{-\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi}\,(RT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_x}{RT}\right) dE_x. \qquad (A-36)$$

În mod analog se pot deduce legile de repartiție a energiei pentru două grade de libertate (pentru mișcarea în plan a particulelor)

$$dN_{E_s} = \frac{N_L}{RT} \exp(-E_s/RT) \cdot dE_s \qquad (A-37)$$

sau pentru trei grade de libertate (mișcarea în volum) ale particulelor :

$$dN_{E_v} = \frac{2N_L E_v^{1/2}}{\sqrt{\pi}\,(RT)^{3/2}} \exp(-E_v/RT)\, dE_v. \qquad (A-38)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ţinîndu-se seamă de legea „echipartiţiei energiei", dedusă de teoria cinetică clasică şi generalizată şi pentru mai multe decît trei grade de libertate a mişcării moleculare, s-a căutat o generalizare a legii de distribuţie a energiei pentru mai multe grade de libertate.

Comparînd cele trei expresii pentru distribuţia energiei pentru unul, două sau trei grade de libertate, constatăm că toate au ca factor comun produsul $N_L \exp(-E/RT)\,dE$, mărimile care variază fiind: E care figurează la puterile $-\frac{1}{2}$, 0 şi $\frac{1}{2}$, adică generalizînd la $\left(\frac{1}{2}n-1\right)$ (n fiind numărul gradelor de libertate); RT care are puterile $\frac{1}{2}$, 1 şi $\frac{3}{2}$, respectiv generalizînd $\frac{n}{2}$ şi un factor numeric $\sqrt{\pi}$, 1 şi $\sqrt{\pi}/2$.

În ceea ce priveşte acest factor numeric se poate demonstra uşor că el este dat de soluţia funcţiei lui Euler $\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)$ care este de forma generală

$$\Gamma(p)=\int_0^\infty X^{p-1}\exp(-X)\,dx$$

unde $p=\left(\frac{1}{2}n\right)$.

Prin urmare legea de distribuţie a energiei generalizată pentru n grade de libertate, poate fi scrisă:

$$dN_{E_n}=\frac{N_L E_n^{\left(\frac{n}{2}-1\right)}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)(RT)^{n/2}}\exp(-E_n/RT)\,dE_n. \qquad (A-39)$$

Cum în majoritatea problemelor de cinetică interesează numai numărul de molecule care au o anumită energie minimă, E_A, pentru a putea participa într-un proces fizic sau chimic, caracterizate de o barieră energetică, acest număr se află uşor, dacă se integrează expresiile pentru legile de distribuţie a energiei între limitele E_A şi ∞.

Cel mai simplu se prezintă cazul repartiţiei energiei pe două grade de libertate, întrucît se ajunge la o integrală directă,

$$N_{E_s}=\frac{N}{RT}\int_{E_a}^\infty \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right)dE_s$$

rezultînd:

$$N_{E_A}=N\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \qquad (A-40)$$

care este aplicată de exemplu fenomenului de ciocnire a particulelor, deoarece particulele se mişcă în „planul de ciocnire".

Scanned with OKEN Scanner

În unele cazuri nu se obțin rezultate satisfăcătoare, astfel că se face apel la legea de distribuție a energiei pentru mai multe grade de libertate (luînd în considerare și formele interne de mișcare), care pentru valori n suficient de mari, cînd funcția lui Euler devine egală cu $\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right) = \left(\frac{n}{2}-1\right)!$, se prezintă sub forma:

$$N_{E_A} = N \frac{(E_A/RT)^{\frac{n}{2}-1}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \qquad (A-40\,a)$$

A.4. *Numărul de ciocniri și drumul liber mijlociu*

Ideea ciocnirilor și a parcursului liber mijlociu aparține lui Clausius și s-a desprins din observația că viteza de difuzie a unui gaz este foarte mică în comparație cu viteza medie extrem de mare a particulelor gazoase.

Pentru a putea evalua numărul de ciocniri dintre particule, trebuie să admitem, în conformitate cu premizele de bază ale teoriei cinetice a gazelor, că particulele sînt sfere rigide, elastice, care nu se influențează reciproc decît în momentul ciocnirii (totodată se neglijează posibilitatea unor ciocniri multiple). Această premiză de bază a cineticii are o consecință foarte mare pentru interpretarea teoretică a multor fenomene fizice și chimice.

Astfel, dacă ne interesează interacțiunea dintre particule, ca de exemplu în cazul reacțiilor chimice, atunci trebuie să cunoaștem numărul de ciocniri; pe de altă parte, dacă vrem să explicăm teoretic fenomenele de transport prin gaze (viscozitatea, conductibilitatea termică, difuzia etc.), atunci ne interesează în primul rînd ca particulele să-și păstreze în timpul deplasării toate proprietățile nemodificate, adică ne interesează parcursul liber mijlociu, între două ciocniri.

Dacă considerăm că avem un amestec de două gaze a căror molecule au diametrele σ_A și σ_B, ciocnirea dintre două molecule va avea loc în momentul în care distanța dintre centrele lor devine egală cu $\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}$.

Prin urmare am putea admite că moleculele primului gaz sînt sfere rigide cu raza $\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}$, în timp ce moleculele celui de al doilea gaz sînt punctiforme. În acest caz ciocnirea va avea loc în momentul în care molecula punctiformă atinge suprafața moleculei sferice cu raza $\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}$. Dacă admitem că moleculele sferice în concentrație de N_A molecule/cm^3, se află în repaus și uniform repartizate în spațiu (densitatea gazului fiind aceeași în tot volumul ocupat) și că o singură moleculă punctiformă se deplasează prin acest spațiu cu viteza medie, $\bar{c}$, atunci probabilitatea ca ea să parcurgă distanța, x, fără a se ciocni cu o moleculă fixă, va depinde numai de această distanță, x:

$$W_x = f(x). \qquad (A-41)$$

În mod analog putem nota probabilitatea ca molecula să parcurgă $x+dx$ fără a se ciocni, prin expresia :

$$W'_x = f(x+dx)$$

care după dezvoltarea funcției $f(x+dx)$, conform teoremei lui Taylor ne conduce la :

$$W'_x = f(x) + f'(x)\,dx = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx. \qquad (A-41\ c)$$

Se observă însă că această probabilitate este totodată compusă din probabilitatea ca particula să parcurgă distanța x fără a se ciocni și probabilitatea că ea nu se ciocnește nici atunci cînd parcurge în continuare încă distanța dx, adică putem formula :

$$W'_x = f(x) \cdot f(dx). \qquad (A-41\ b)$$

Această ultimă probabilitate $f(dx)$, devine însă accesibilă calculului. În acest scop să ne imaginăm două planuri paralele, la distanța dx între ele, dispuse perpendicular pe direcția de mișcare a particulei mobile, particulele fixe aflîndu-se într-un volum cilindric cu secțiunea de 1 cm². În consecință cele două planuri paralele vor delimita un volum elementar egal cu dx cm³, în care se află $N_A dx$ molecule fixe, care oferă particulei punctiforme mobile o suprafață totală de $N_A \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx$, dacă se neglijează efectele posibile de ecranare.

Cu aceasta, probabilitatea parcurgerii distanței dx de către molecula punctiformă, fără ca ea să se ciocnească cu una din moleculele fixe, poate fi redată prin raportul dintre suprafața neocupată și suprafața totală a secțiunii (egală cu 1 cm²). Suprafața neocupată va fi egală cu $1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2$ și va prezenta totodată și probabilitatea ca particula să parcurgă distanța dx fără a se ciocni cu una din moleculele fixe.

$$f(dx) = \left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2\right].$$

Înlocuind în expresia $(A-41\ b)$ rezultă :

$$W'_x = f(x)\left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx\right] = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx$$

respectiv, ținînd seamă și de expresia $(A-41)$, avem :

$$W_x\left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx\right] = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx$$

de unde se obține :

$$\frac{dW_x}{W_x} = -N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx = -\alpha\,dx \qquad (A-42)$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod analog putem nota probabilitatea ca molecula să parcurgă distanța $x+dx$ fără a se ciocni, prin expresia :

$$W'_x = f(x+dx)$$

care după dezvoltarea funcției $f(x+dx)$, conform teoremei lui Taylor ne conduce la :

$$W'_x = f(x) + f'(x)\,dx = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx. \qquad (A-41\ c)$$

Se observă însă că această probabilitate este totodată compusă din probabilitatea ca particula să parcurgă distanța x fără a se ciocni și probabilitatea că ea nu se ciocnește nici atunci cînd parcurge în continuare încă distanța dx, adică putem formula :

$$W'_x = f(x) \cdot f(dx). \qquad (A-41\ b)$$

Această ultimă probabilitate $f(dx)$, devine însă accesibilă calculului. În acest scop să ne imaginăm două planuri paralele, la distanța dx între ele, dispuse perpendicular pe direcția de mișcare a particulei mobile, particulele fixe aflîndu-se într-un volum cilindric cu secțiunea de 1 cm². În consecință cele două planuri paralele vor delimita un volum elementar egal cu dx cm³, în care se află $N_A dx$ molecule fixe, care oferă particulei punctiforme mobile o suprafață totală de $N_A \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx$, dacă se neglijează efectele posibile de ecranare.

Cu aceasta, probabilitatea parcurgerii distanței dx de către molecula punctiformă, fără ca ea să se ciocnească cu una din moleculele fixe, poate fi redată prin raportul dintre suprafața neocupată și suprafața totală a secțiunii (egală cu 1 cm²). Suprafața neocupată va fi egală cu $1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2$ și va prezenta totodată și probabilitatea ca particula să parcurgă distanța dx fără a se ciocni cu una din moleculele fixe.

$$f(dx) = \left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2\right].$$

Înlocuind în expresia $(A-41\ b)$ rezultă :

$$W'_x = f(x)\left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx\right] = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx$$

respectiv, ținînd seamă și de expresia $(A-41)$, avem :

$$W_x\left[1 - N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx\right] = W_x + \frac{dW_x}{dx}\,dx$$

de unde se obține :

$$\frac{dW_x}{W_x} = -N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 dx = -\alpha\,dx \qquad (A-42)$$

Scanned with OKEN Scanner

care prin integrare ne conduce la :

$$W_x = C \exp(-\alpha x). \qquad (A-42\,a)$$

Pentru a evalua constanta de integrare C, folosim condiţiile iniţiale, adică pentru $x=0$ avem $W_x=1$, astfel că se obţine :

$$C \equiv 1.$$

În consecinţă probabilitatea ca particula mobilă să parcurgă o distanţă oarecare x, fără a se ciocni devine egală cu :

$$W_x = \exp(-\alpha x). \qquad (A-43)$$

Numărul de distanţe posibile pe care o particulă le poate parcurge între cîte două ciocniri consecutive este foarte mare, astfel încît se poate pune problema aflării unei valori medii a acestor parcursuri. Să presupunem că numărul total al distanţelor posibile este egal cu n.

Atunci numărul parcursurilor mai mici decît x, va fi dat de produsul din numărul total de distanţe posibile, n şi probabilitatea ca particula să parcurgă distanţa x fără a se ciocni :

$$n' = n \exp(-\alpha x). \qquad (A-44)$$

Corespunzător numărul parcursurilor mai mici decît $x+\mathrm{d}x$ va fi :

$$n'' = n \exp[-\alpha (x+\mathrm{d}x)]$$

Dezvoltînd funcţia exponenţială $\exp(-\alpha \mathrm{d}x)$ în serie şi reţinînd doar primii termeni, $\mathrm{d}x$ fiind o mărime infinitezimală

$$\exp(-\alpha\,\mathrm{d}x) = 1 - \alpha\,\mathrm{d}x$$

rezultă :

$$n'' = n \exp(-\alpha x)[1 - \alpha\,\mathrm{d}x]. \qquad (A-45)$$

Pentru a se afla atunci numărul particulelor care au parcursurile cuprinse între x şi $x+\mathrm{d}x$, vom scădea numărul de particule n'' care au parcurs distanţa $x+\mathrm{d}x$ din numărul de particule n' care au parcurs distanţa x, şi care este mai mare, deoarece particulele au parcurs o distanţă mai mică.

Efectuînd calculele se obţine :

$$n_{\mathrm{d}x} = n\alpha \exp(-\alpha x)\,\mathrm{d}x.$$

Înmulţind numărul acestor parcursuri cuprinse între x şi $x+\mathrm{d}x$ cu distanţa parcursă, x, vom afla lungimea globală a parcursurilor $\mathrm{d}x$,

$$x n_{\mathrm{d}x} = x n\alpha \exp(-\alpha x)\,\mathrm{d}x.$$

în timp ce distanţa totală a tuturor parcursurilor moleculare va fi egală cu :

$$n\alpha \int_0^\infty x \exp(-\alpha x)\,\mathrm{d}x.$$

Scanned with OKEN Scanner

Integrarea prin părți ne conduce la :

$$n\alpha\int_0^\infty x\exp(-\alpha x)\,dx = n\alpha\left\{\left[-\frac{1}{\alpha}x\exp(-\alpha x)\right]_0^\infty + \right.$$

$$\left. + \left[-\frac{1}{\alpha^2}\exp(-\alpha x)\right]_0^\infty\right\} = \frac{n}{\alpha}$$

care reprezintă distanța totală a tuturor parcursurilor.

Împărțind distanța totală a tuturor parcursurilor moleculare prin numărul lor, n, vom obține „parcursul liber mijlociu" al unei molecule.

$$\lambda = \frac{n/\alpha}{n} = \frac{1}{\alpha} \qquad (A-46)$$

adică :

$$\lambda = \frac{1}{N_A\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2}.$$

Presupunînd că molecula mobilă de tipul B se mișcă cu viteza medie $\bar{c}_B$ cm/sec, atunci distanța parcursă în unitate de timp va fi egală cu $\bar{c}_B$ cm. În acest timp molecula va suferi

$$Z_1 = \frac{\bar{c}_B}{\lambda} \text{ ciocniri.} \qquad (A-47)$$

Relația dedusă însă nu prezintă numărul corect de ciocniri pe care le suferă o moleculă într-un gaz, deoarece la deducerea ei nu s-a ținut seamă de faptul că toate moleculele se află în mișcare. Prin urmare, în locul vitezei mijlocii trebuie să introducem „viteza medie relativă", $\bar{r}_B$, a moleculei care se ciocnește pentru ca expresia dedusă să rămînă valabilă.

$$\bar{r}_B = (\bar{c}_A^2 + \bar{c}_B^2 - 2\bar{c}_A\bar{c}_B\cos\theta)^{1/2}$$

Cum unghiul θ poate lua orice valoare între 0 și π, se poate presupune că valoarea lui medie va fi egală cu $\pi/2$, astfel că se obține :

$$\bar{r}_B = (\bar{c}_A^2 + \bar{c}_B^2)^{1/2}.$$

Cu aceasta expresia corectă a indicelui de șoc a unei molecule de tipul B cu toate moleculele de tipul A, ținînd seama atît de mișcarea acestora, cît și de legea de distribuție a vitezelor devine egală cu :

$$Z_1 = N_A\pi(\bar{c}_A^2 + \bar{c}_B^2)^{1/2}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă notăm concentrația moleculelor de tipul B cu N_B molecule/cm², atunci numărul de ciocniri în unitatea de timp dintre moleculele de tipul A și moleculele de tipul B va fi egal cu:

$$Z_{AB}=N_AN_B\pi\,(\bar{c}_A^2+\bar{c}_B^2)^{1/2}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \qquad (A-48)$$

Înlocuind în expresia obținută semnificația cinetico-moleculară a vitezelor mijlocii, $(A-34)$, se obține în final:

$$Z_{AB}=N_AN_B\pi\left[\frac{8k_BT}{\pi}\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \qquad (A-49)$$

respectiv notînd $\frac{1}{\mu}=\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}$, μ, fiind masa redusă a sistemului, vom avea:

$$Z_{AB}=N_AN_B\left(\frac{8\pi k_BT}{\mu}\right)^{1/2}\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2. \qquad (A-50)$$

A.5. *Legea statistică de distribuție a energiei.*

Să presupunem că poziția în spațiu a moleculelor determină starea macrofizică a unui sistem. Împărțim spațiul fazic în z celule elementare, care să cuprindă fiecare un număr suficient de mare de molecule, astfel încît densitatea punctelor (care reprezintă moleculele) în spațiu fazic să fie funcție continuă a celor șase coordonate de fază. Să admitem în continuare că starea macrofizică este determinată numai de numărul moleculelor aflate în diferite celule elementare. Dacă particulele sînt identice, atunci orice permutare în interiorul unei celule nu va cauza o modificare a proprietăților sistemului. Dacă în schimb trecem o particulă dintr-o celulă în alta, atunci se modifică distribuția și cu aceasta și proprietatea sistemului.

Dacă, în celula z_1 avem N_1 molecule care, prin permutarea între ele, nu conduc la o altă repartiție și deci la o nouă stare macroscopică, atunci se reduce numărul permutărilor posibile a celor $N=\sum N_i$ particule între celule de $N_1!$-ori, astfel încît putem formula pentru probabilitatea de stare expresia:

$$W=\frac{N!}{N_1!\,N_2!\,N_3\ldots}=\frac{N!}{\prod_i N_i!} \qquad (A-51)$$

unde semnul Π s-a folosit pentru produs.

Cum N este un număr mare, putem scrie conform formulei lui Stirling

$$\ln N!=N\ln N-N$$

respectiv

$$\ln N!=N\ln N-N\ln e=\ln\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

$$N!=\left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Scanned with OKEN Scanner

și înlocuind în $(A-51)$ rezultă

$$W=\frac{N^N}{N_1^{N_1}N_2^{N_2}\ldots}\cdot\frac{\exp\left(\sum N_i\right)}{\exp\left(N\right)}$$

dar cum $\sum N_i=N$, obținem:

$$W=\frac{N^N}{N_1^{N_1}N_2^{N_2}}=\frac{N^N}{\prod_i N_i^{N_i}}. \qquad (A-52)$$

Dacă sistemul se află în stare de echilibru termodinamic, probabilitatea de stare corespunzătoare va fi maximă, adică $W=W_{max}$ și prin urmare putem scrie

$$\partial W=0 \quad \text{pentru} \quad W=W_{max}$$

și logaritmînd expresia $(A-52)$ obținem:

$$\ln W=N\ln N-\sum_i N_i\ln N_i \qquad (A-53)$$

Dacă diferențiem această expresie, observăm că termenii

$$\partial\ln W=\frac{\partial W}{W} \quad \text{și} \quad \partial N\ln N=N\cdot\frac{\partial N}{N}+\ln N\partial N$$

se anulează, întrucît $\partial W=0$ respectiv $\partial N=0$ (numărul total al particulelor nu variază) așa că pentru starea de echilibru termodinamic se impune condiția statistică

$$\partial\sum N_i\ln N_i=0. \qquad (A-54)$$

Fie acum E energia totală, constantă a sistemului. Din această energie fiecărei celule elementare din spațiul fazelor îi corespunde o anumită cantitate de energie ε_i. Ținînd seamă totodată și de condițiile de invarianță a numărului total al particulelor putem formula:

$$\sum N_i=N=\text{const} \quad \text{și} \quad E=\sum N_i\varepsilon_i=\text{const} \qquad (A=55)$$

de unde se obține derivînd

$$\sum\partial N_i=0 \quad \text{și} \quad \sum\partial N_i\varepsilon_i=0$$

cu toate că:

$$\partial N_i\neq 0 \quad \text{și} \quad \partial N_i\varepsilon_i\neq 0. \qquad (A-56)$$

Utilizînd metoda multiplicatorului lui Lagrange obținem prin adunarea relațiilor deduse:

$$\sum(\ln N_i+\alpha+\beta\varepsilon_i)\,\partial N_i=0 \qquad (A-57)$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde, cum $\partial N_i \neq 0$, rezultă că

$$\ln N_i + \alpha + \beta\varepsilon_i = 0 \qquad (A-58)$$

sau trecînd la număr

$$N_i = \exp\left(-[\alpha+\beta\varepsilon_i]\right). \qquad (A-58\,a)$$

Notînd expresia constantei cu

$$\exp(-\alpha) = A$$

se poate formula:

$$N_i = A \exp(-\beta\varepsilon_i) \qquad (A-59)$$

care este una din expresiile statistice ale legii de distribuție a energiei. Subliniem că termenul $\exp(-\beta\varepsilon_i)$ este cunoscut sub denumirea de „factorul lui Boltzmann".

Valoarea constantei A se află ușor din condiția de invarianță a numărului total de particule $\sum N_i = N$, adică avem:

$$\sum N_i = A\sum \exp(-\beta\varepsilon_i) = N$$

de unde rezultă:

$$A = \frac{N}{\sum \exp(-\beta\varepsilon_i)}. \qquad (A-60)$$

Înlocuind acest rezultat în relație $(A-59)$ obținem expresia:

$$N_i = N \frac{\exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum \exp(-\beta\varepsilon_i)}. \qquad (A-61)$$

Termenul $\sum \exp(-\beta\varepsilon_i)$ este cunoscut sub denumirea de „sumă de stare" sau „funcție de partiție" și se notează obișnuit cu Q sau f, adică

$$f = \sum \exp(-\beta\varepsilon_i). \qquad (A-62)$$

Funcția de partiție are o mare importanță în mecanica statistică deoarece ea reflectă „participarea" diferitelor stări energetice moleculare la starea energetică totală a sistemului, iar teoria oricărui sistem se reduce în esență la evaluarea funcției de partiție corespunzătoare.

Pentru determinarea constantei β trebuie să facem apel la termodinamica statistică, pornind de la principiul lui Boltzmann, care leagă entropia, S, a unui sistem de probabilitatea lui de stare maximă:

$$S = k_B \ln W_{max} + C \qquad (A-63)$$

unde k_B – constanta lui Boltzmann are aceleași dimensiuni ca și entropia S, și este dată de raportul

$$k_B = R/N_L$$

R – fiind constanta gazelor, N_L – numărul lui Avogadro.

În starea de echilibru termodinamic, caracterizată de probabilitatea maximă, numărul de moli nu variază astfel că constanta C poate fi neglijată, rezultînd

$$S/k_B = \ln W_{max}. \qquad (A-64)$$

Din expresia $(A-58)$, dedusă pentru probabilitatea de stare maximă rezultă însă pe de altă parte că:

$$\ln N_i = -\alpha - \beta\varepsilon_i. \qquad (A-58\ a)$$

Introducînd această valoare a lui $\ln N_i$ în relaţia $(A-53)$ pentru $\ln W$ rezultă

$$\ln W_{max} = N \ln N - \sum N_i (-\alpha - \beta\varepsilon_i)$$

respectiv

$$\ln W_{max} = N \ln N + \alpha N + \beta E \qquad (A-65)$$

întrucît $E = \sum N_i \varepsilon_i$, care reprezintă energia totală a sistemului.

Ţinînd seamă de expresia $(A-64)$ să urmărim o variaţie a energiei totale la N şi V constant (de exemplu datorită variaţiei temperaturii). Vom avea în acest caz

$$\frac{dS}{k_B} = \partial \ln W_{max} = N d\alpha + E d\beta + \beta dE. \qquad (A-66)$$

Plecînd pe de altă parte de la expresia $(A-58\ a)$, însumată sub formă logaritmică, putem scrie că:

$$\ln N = -\alpha + \ln \sum \exp(-\beta\varepsilon_i) \qquad (A-67)$$

şi ţinînd seamă că numărul particulelor nu variază, avem:

$$d \ln N = 0 = -d\alpha - d\beta \frac{\sum \varepsilon_i \exp(-\beta\varepsilon_i)}{\sum \exp(-\beta\varepsilon_i)}.$$

Din $(A-67)$ rezultă însă pe de altă parte

$$\sum \exp(-\beta\varepsilon_i) = N \exp(\alpha)$$

respectiv

$$\varepsilon_i \sum \exp(-\beta\varepsilon_i) = N\varepsilon_i \exp(\alpha) = \sum N_i \varepsilon_i \exp(\alpha) = E \exp(\alpha)$$

astfel încît obţinem:

$$d\alpha + d\beta \frac{E \exp(\alpha)}{N \exp(\alpha)} = 0$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv

$$E\mathrm{d}\beta + N\mathrm{d}\alpha = 0. \qquad (A-68)$$

Cu acest rezultat, expresia $(A-66)$ se transformă în:

$$\frac{\mathrm{d}s}{k_B} = \beta \mathrm{d}E. \qquad (A-69)$$

Conform principiului al doilea al termodinamicii pentru un proces izochor (la V constant) avem însă

$$(\mathrm{d}s)_v = \left(\frac{\mathrm{d}q_{rev}}{T}\right)_v = \frac{\mathrm{d}E}{T} \qquad (A-69\,a)$$

astfel că în final rezultă următoarea valoare a constantei

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Înlocuind acest rezultat în expresia $(A-61)$ obținem pentru probabilitatea de stare următoarea relație:

$$W = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon_i/k_B T)}{\sum \exp(-\varepsilon_i/k_B T)} \qquad (A-70)$$

$\sum \exp(-\varepsilon_i/k_B T)$ fiind după cum s-a arătat funcția de partiție moleculară a sistemului. Această expresie reprezintă legea statistică de repartiție a lui Maxwell-Boltzmann.

S-a arătat mai sus că energia totală a unui sistem este dată de expresia

$$E = \sum N_i \varepsilon_i.$$

Înlocuind în această relație pe N_i prin valoarea lui dată de legea de repartiție obținem relația:

$$E = N \frac{\sum \varepsilon_i \exp(-\varepsilon_i/k_B T)}{\sum \exp(-\varepsilon_i/k_B t)}. \qquad (A-71)$$

În această relație, ε_i reprezintă în general energia totală a stării energetice i, adică suma energiilor cinetice corespunzătoare diferitelor forme de mișcare moleculară, inclusiv energia potențială

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{nucl} + \varepsilon_{electr} + \varepsilon_{transl} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vibr} + U \qquad (A-72)$$

Corespunzător și legea de distribuție a energiei și funcțiile de partiție respective pot fi descompuse în mai mulți termeni independenți, caracterizînd diferitele forme de mișcare ale moleculelor.

Scanned with OKEN Scanner

ERATA

Pag.	Rîndul sau relația	În loc de:	Se va citi:
147	5 jos	10	10^6
201	Relația VI-49 (numărător)	$\exp[(1-\chi)\tau]-1$	$\exp[(1-\chi)\tau]-\chi$
206	10 sus	12000°	1200°
226	Tab. VII-1 (coloana 4 rînd 5)	32	3/2
232	Relația VII-30a (numitor)	$(1+\dot{R}]/k_{cr}$ [M]	$1+k_t[\dot{R}]/k_{cr}$ [M]
246	Relația VII-52 (numărător)	$E_{cr}-E_d$	E_d-E_{cr}
258	5 sus	determinat	determinant
284	17 jos	preexponențial	exponențial
302	2 sus	$\times \xrightarrow{k_2}$	$X \xrightarrow{k_1}$